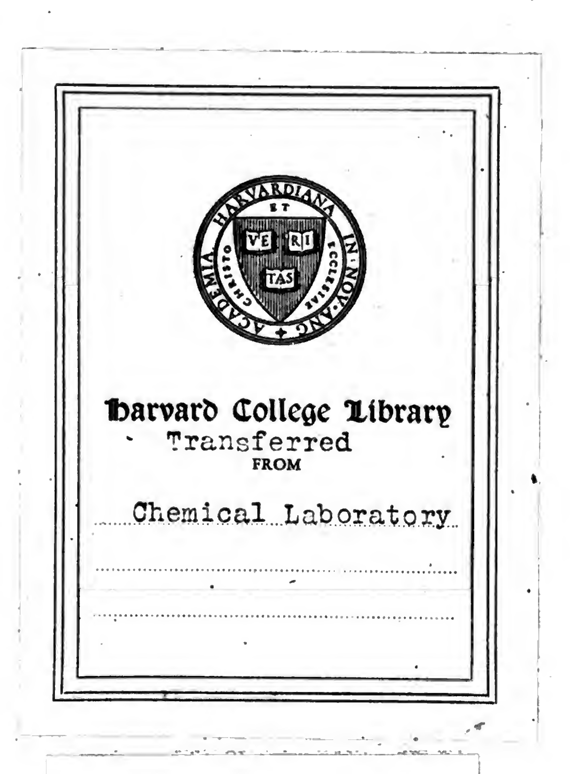



HARVARDIANA
ACADEMIA
IN NOV·ANG
ET
VE RI TAS
CHRISTO
ECCLESIAE
Harvard College Library
Transferred
FROM
Chemical Laboratory

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN,

ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

GUSTAV WERTHER,

ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU KÖNIGSBERG.

JAHRGANG 1868.

ERSTER BAND.

LEIPZIG, 1868.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN,

ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

GUSTAV WERTHER,

ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU KÖNIGSBERG.

HUNDERT UND DRITTER BAND.

LEIPZIG, 1868.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Inhalt

des hundert und dritten Bandes

des Journals für praktische Chemie.

Erstes Heft.

Zweites und drittes Heft.

Viertes Heft.

Fünftes Heft.

Sechstes Heft.

Siebentes Heft.

Achtes Heft.

I.

Ueber die Analyse der Rohzucker und Syrupe.

Von

H. Landolt.

(Auszug aus dem Berichte über die chemischen Analysen, welche bei den auf Veranlassung des Königlich Preussischen Ministeriums für Handel etc. im Herbst 1866 zu Köln angestellten Raffinirungsversuchen mit Rüben-Rohzucker ausgeführt worden sind. — Verhandlungen des Vereins für Gewerbfleiss in Preussen. Jahrg. 1867.)

Vorbemerkung.

In einer Convention vom 8. November 1864, abgedruckt im Handels-Archiv Jahrg. 1864, II, 581, haben sich Frankreich, Grossbritannien, Belgien und Niederland über gewisse Grundsätze geeinigt, nach welchen die Besteuerung des ausländischen und inländischen Zuckers, sowie die Gewährung einer Steuervergütung bei der Ausfuhr von Zucker übereinstimmend geregelt werden soll. Als Grundlage nahm man dabei den raffinirten Zucker in Broden und die demselben gleichstehenden weissen Farinzucker an, und bestimmte für die Besteuerung wie für die Steuervergütung der übrigen Zuckersorten eine Stufenfolge nach Procentsätzen der daraus zu gewinnenden Ausbeute an solchem raffinirten Zucker. Um in dieser Beziehung jedoch nicht fehlzugreifen, wurde im Art. 2 der Convention verabredet, dass unter der Gesammtaufsicht von Agenten der vier vertragenden Regierungen zu praktischen Versuchen im Raffiniren von Rohzuckern jeder Klasse und, so viel als möglich, von verschiedener Herkunft geschritten würde. Zur Ausführung dieser Versuche wurde

die Fabrik des Rheinischen Actienvereins für Zuckerfabrikation in Köln erwählt und daselbst ein Quantum von etwa 32,000 Centner Rohzucker in vier verschiedenen Abtheilungen zu je 8000 Ctr. verarbeitet. So viel des Interessanten diese Versuche auch boten, so machte sich doch eine für die Industrie des Zollvereins — und insbesondere Preussens — wichtige Lücke insofern bemerkbar, als zwar Rohrzucker mit Rübenzuckern gemeinschaftlich, in keiner der vier Abtheilungen aber Rübenzucker allein verarbeitet wurde. Der Herr Handelsminister bestimmte daher, dass im unmittelbaren Anschlusse an diese internationalen Versuche und nach dem bei den letztern beobachteten Verfahren eine Verarbeitung von etwa 8000 Ctrn. Rübenrohzucker stattfinden solle.

Der Ankauf der zu versiedenden Rohzucker erfolgte unter amtlicher Aufsicht auf dem Magdeburger Zuckermarkte. Ausgewählt wurden Zucker von durchschnittlicher Güte unter Ausschluss besonders feiner und besonders geringer Sorten. Sämmtliche Posten stammten aus der Campagne von 1865/66, und zwar etwa zu je einem Drittel des Gesammtgewichtes aus dem Anfange, aus der Mitte und dem Ende der Campagne. Der erste Ankauf erfolgte am 16. März, die beiden letzten am 4. Mai 1866. Die Versendung der Rohzucker nach Köln und ihre Lagerung daselbst bis zur Ueberführung in die Fabrik des Rheinischen Actienvereins behufs sofortiger Verarbeitung erfolgte unter amtlicher Aufsicht. Beim Ankauf in Magdeburg sowie bei der Ueberführung in die Fabrik wurden alle Zuckerposten amtlich verwogen und polarisirt; zu dem letztgedachten Zeitpunkte fand auch eine Vergleichung mit den holländischen Standardnummern statt, und wurden die einzelnen Zuckersorten danach so genau als möglich nummerirt. Während der Verarbeitung, welche ununterbrochen durch Beamte und besonders beauftragte Sachverständige unter Antheilnahme von Delegirten der Eingangs gedachten vier Staaten beaufsichtigt wurde, sind die nachfolgenden Untersuchungen ausgeführt worden. Wir fügen bezüglich des Gesammt-Ergebnisses der Arbeiten nur folgende Bemerkung noch hinzu:

Angekauft wurden überhaupt 8158,8 Ctr., davon waren gemischtes erstes und zweites Product im Ganzen 7830,6 Ctr.,
und zwar: aus dem Anfang der Campagne . . 2535,75 „
„ der Mitte der Campagne . . . 2682,91 „
„ der letzten Zeit der Campagne . 2611,94 „
ausserdem Nachproducte . . . . 327,48 „

Nach der Lagerung wurden zur Verarbeitung übernommen, ausschliesslich 50,9 Ctr. ausgesonderter Holzstückchen, Papier u. dgl.: netto 8071,09 Ctr. Daraus sind gefertigt 32519 Stück Brode zum Nettogewicht von 6418 Ctr.; ferner Farin 348,5 Ctr., Syrup 818,2 Ctr., und es ergab sich neben 3,53 Ctr. Melisschmutz und 1,79 Ctr. Farinschmutz ein Fabrikationsverlust von 6,01 p.C.

I. Analyse der Rohzucker.

Die Rüben-Rohzucker enthalten hauptsächlich folgende Bestandtheile:

1) Rohrzucker,
2) Invertzucker,
3) Salze,
4) Organische Farbstoffe,
5) Unlösliche Bestandtheile,
6) Wasser.

Zur Bestimmung dieser verschiedenen Stoffe, von welchen der Rohrzucker, die Salze und das Wasser die meiste Berücksichtigung verlangten, sind folgende Methoden in Anwendung gebracht worden.

A. Bestimmung des Rohrzuckers und Invertzuckers mittelst des Polarisations-Sacharimeters.

Zu den Zuckerbestimmungen dienten drei verschiedene Polarisations-Instrumente, nämlich:

1) *ein Soleil'sches Sacharimeter*

von Mech. Duboscq in Paris mit Doppelplatte, Quarzcompensator und Röhren von 200 Mm. Länge. An der linearen Scale desselben war der Nullpunkt wie gewöhnlich durch eine optisch unwirksame Flüssigkeit (Wasser), der Punkt 100 dagegen durch die Ablenkung, welche eine Platte rechts-

drehenden Bergkrystalls von genau 1 Mm. Dicke hervorbringt, bestimmt. Dieses Drehungsvermögen fällt zusammen mit demjenigen, welches eine zu 100 C.C. verdünnte wässerige Lösung von 16,350 Grm. *) reinen Rohrzuckers in einer Röhre von 200 Mm. Länge hervorbringt. Versuche, welche in der Folge erwähnt sind, zeigten, dass die Fundamentalpunkte an dem Instrumente richtig gestellt waren. Zur Ablesung der Scala war ein einfacher Index angebracht, es liessen sich jedoch die Zehntel-Theilstriche mit vollkommener Sicherheit schätzen. Als Lichtquelle diente stets eine Gaslampe.

Aus der grossen Zahl von Beobachtungen, welche mit diesem Instrumente angestellt wurden, ergab sich, dass der mittlere Ablesungsfehler bei nur wenig gefärbten Flüssigkeiten und frischem Auge gewöhnlich nie mehr als $\pm$ 0,2 Scalentheile betrug. War dagegen das Auge ermüdet, so konnte derselbe auch $\pm$ 0,4, und wenn die Flüssigkeiten eine starke gelbliche Färbung zeigten, bis zu $\pm$ 0,8 steigen.

Zum Gebrauche des Sacharimeters waren von dem zu analysirenden Rohzucker 16,35 Grm. abzuwägen und auf 100 C.C. Lösung zu bringen. Die Klärung wurde mit Hülfe von Bleiessig unter gleichzeitigem Zusatz von Alaunlösung bewirkt. Die bei Anwendung eines 200 Mm. Rohrs an der Scala beobachtete Ablenkung drückte dann direct die Procente an reinem Zucker in dem betreffenden Rohzucker aus **).

Die directe Polarisation giebt bekanntlich nur dann richtige Resultate, wenn die Lösung ausser Rohrzucker keine

*) Diese Zahl war früher von Clerget (Ann. de chim. et de phys. 26, 175) zu 16,471 Grm. festgesetzt worden, neuere Bestimmungen, von einer aus den Herren Pouillet, Barreswil, Schlösing und Dubosq bestehenden Commission ausgeführt, haben für diese Constante den Werth 16,35 ergeben.

**) Hat man statt 16,35 Grm. eine andere Gewichtsmenge P des zu untersuchenden Zuckers zu 100 C.C. gelöst, so ergiebt sich aus der im 200 Mm. Rohr beobachteten Ablenkung α der Procentgehalt R an Rohrzucker zu: $R = \frac{16,35\ \alpha}{P}$.

Zeigt endlich eine beliebige zuckerhaltige Flüssigkeit am Soleil'schen Sacharimeter eine Ablenkung von α Graden, so müssen in 1 Liter derselben 1,635 α Gramme Zucker vorhanden sein.

anderen optisch activen Substanzen, namentlich Invertzucker, enthält. Da diess bei den Rohzuckern der Fall sein kann, so wurden die Bestimmungen stets durch das Clerget'sche Inversionsverfahren controlirt. Man erwärmte 50 C.C. der auf obige Weise dargestellten Lösung in einem Kölbchen mit 5 C.C. rauchender Salzsäure 10 Minuten lang im Wasserbade auf 65 bis 70°, und kühlte sodann ab. Es war hierdurch sämmtlicher Rohrzucker in Invertzucker umgewandelt worden, und man ermittelte nun das Drehungsvermögen der Flüssigkeit, welches jetzt stets negativ war, in einem Rohre, dessen Länge, um den Einfluss der Verdünnung mit Salzsäure aufzuheben, 220 Mm. betrug. Die Temperatur während der Beobachtung wurde durch ein in die Röhre eingesenktes Thermometer bestimmt.

Diese Methode stützt sich bekanntlich darauf, dass von den verschiedenen optisch wirksamen Substanzen, welche in der Lösung vorhanden sein können, nur allein der rechtsdrehende Rohrzucker durch die Salzsäure eine Umwandlung erfährt. Man kann nun aus den beobachteten Drehungen vor und nach der Inversion den Rohrzuckergehalt auf folgende Weise berechnen:

Nach den Versuchen von Clerget zeigt eine Lösung von 16,35 Grm. reinen Zuckers zu 100 C.C., welche also am Soleil'schen Sacharimeter bei der directen Polarisation $+100^0$ ablenkt, nach der Inversion, wenn die Beobachtung bei der Temperatur 0^0 gemacht würde, eine Drehung von 44^0 nach links; es hat also im Ganzen eine Drehungs-Verminderung von 144^0 stattgefunden. Die Links-Ablenkung einer Invertzuckerlösung zeigt sich aber in bedeutendem Grade von der Temperatur abhängig, und zwar soll dieselbe bei der obigen Flüssigkeit für eine Temperaturerhöhung von je 1^0 C. um stets 0,5 Theilstriche der Soleil'schen Scale kleiner werden, sie wird also bei $T^0 = 144 - \frac{1}{2}T$ sein. Bedeutet nun S die Summe der Sacharimeter-Ablesungen vor und nach der Inversion, oder also die durch das Invertiren bewirkte Ablenkungs-Verminderung der ursprünglichen Flüssigkeit, so hat man, wenn ferner T die Temperatur, welche die invertirte Lösung bei ihrer Beobachtung besitzt, und R

den gesuchten Procentgehalt an Rohrzucker bedeutet, die Proportion:

$$144 - \frac{1}{2}T : 100 = S : R$$
$$\text{oder } 288 - T : 200 = S : R$$

woraus:

$$R = \frac{200\,S}{288 - T}.$$

Mit Hülfe dieser Formel ist die bekannte Tabelle von Clerget zur Bestimmung des Rohrzucker-Gehalts mittelst der Inversions-Methode berechnet.

Zur Prüfung des Verfahrens wurden folgende Versuche angestellt:

1) Eine Lösung von 13,024 Grm. reinen Melis zu 100 C.C. gab am Soleil'schen Apparat

vor der Inversion + 79,6° entsprechend 13,0146 Grm. Zucker oder 99,9 p.C.,
nach der Inversion — 26,9 bei 20°
S = 106,5

$$\frac{200.\ 106{,}5}{288 - 20} = 79{,}5^0$$

entsprechend 12,9983 Grm. Zucker oder 99,8 p.C.
Differenz 0,0163 Grm. Zucker oder 0,1 p.C.

2) Ein Gemenge von Rohrzucker und Invertzucker stellte man auf folgende Weise dar: Von einer Lösung, welche 16,35 Grm. trockene Raffinade in 100 C.C. enthielt, wurden 10 C.C. mittelst einer Pipette abgemessen und mit Salzsäure invertirt, wobei die in denselben enthaltenen 1,635 Grm. Rohrzucker in 1,721 Grm. Invertzucker übergingen. Zu dieser Lösung setzte man, nachdem sie mit kohlensaurem Natron neutralisirt worden war, 16,35 Grm. reinen Rohrzucker (Raffinade) zu, und verdünnte auf 100 C.C. Diese Flüssigkeit hätte ohne die Gegenwart von Invertzucker die Drehung 100° zeigen müssen, sie gab indess

bei der directen Polarisation + 97,1
nach der Inversion — 37,5
S = 134,6 entsprechend

99,70 p.C. Rohrzucker.

Die Inversion hat also auch in diesem Falle den Rohrzuckergehalt ziemlich richtig ermitteln lassen.

Wollte man aus den bei obigem Versuch erhaltenen Zahlen die Menge des Invertzuckers, die in der Flüssigkeit vorhanden war, berechnen, so könnte diess auf folgende Weise geschehen:

Da aus 16,35 Grm. Rohrzucker zu 100 C.C. nach den Versuchen von Clerget beim Invertiren eine Flüssigkeit entsteht, welche bei T° Temperatur $44 - \frac{1}{2}T$ Scalentheile nach links polarisirt, so entspricht diese Drehung, indem 171 Th. Rohrzucker durch die Behandlung mit Säure 180 Th. Invertzucker geben, einem Gehalte von 17,21 Grm. Invertzucker in 100 C.C. Bezeichnet nun A das Ergebniss der directen Polarisation, R den durch die Inversion gefundenen Rohrzuckergehalt, endlich I die gesuchte Menge des Invertzuckers in Grammen, so hat man:

$$44 - \tfrac{1}{2}T : 17{,}21 = R - A : I$$

$$\text{oder } 88 - T : 34{,}42 = R - A : I$$

somit:

$$I = \frac{34{,}42}{88 - T}(R - A) \text{ Gramm.}$$

T bedeutet hierbei die Temperatur, welche die Flüssigkeit bei der directen Polarisation besitzt. Da Wärme-Aenderungen indess bei kleinem Invertzuckergehalt von geringem Einfluss sind, so kann man für T constant eine mittlere Temperatur z. B. 18° setzen, und erhält dann:

$$I = 0{,}492\ (R - A) \text{ Gramm.}$$

Für den oben angegebenen Versuch ergiebt sich

$$I = 1{,}28 \text{ Grm.}$$

statt der wirklich vorhandenen 1,72 Grm.

Immerhin wird die Berechnung des Invertzuckergehalts eine etwas unsichere sein, da hier die Beobachtungsfehler einen grossen Einfluss besitzen.

Bei der Erwärmung der Zuckerlösungen mit Salzsäure tritt bisweilen eine etwas starke bräunliche Färbung der Flüssigkeit auf, so dass die Beobachtung am Polarisations-Apparate erschwert ist. Man kann sich in diesem Falle indess durch Verdünnung der Flüssigkeit auf das doppelte Volum

helfen. Meist betrug der mittlere Einstellungsfehler nicht mehr als ± 0,2 Scalentheil, er konnte indess auch höher steigen. So gab z. B. der Farin No. II nach dem Invertiren beim Ablesen bei 21°, im Mittel 30,00 ± 0,5. Die directe Polarisation hatte 89,6 ± 0,1 p.C. ergeben. Mit Berücksichtigung der möglichen Einstellungsfehler würde demnach die Inversion folgende Procente an Rohrzucker liefern:

Rechts-Ablenkung	89,6	89,6	89,6	
Links-Ablenkung	29,5	30,0	30,5	
S =	119,1	119,6	120,1	bei 21 p.C.
entsprech. p.C. Rohrzucker	89,21	89,59	89,96	
Mittel:		89,59 ± 0,38 p.C.		

Es zeigt sich also, dass die Inversions-Methode den Rohrzuckergehalt bis zu ungefähr ± 0,4 p.C. schwankend ergeben kann. Wenn daher zwischen den Resultaten der directen und indirecten Polarisation eines Rohzuckers sich Differenzen bis zu der angeführten Grenze zeigen, so ist man noch nicht berechtigt, diese einem Gehalt an andern optisch wirksamen Substanzen zuzuschreiben, sondern kann sie als Versuchsfehler hinnehmen. Hierbei ist indess einer der ungünstigsten Fälle angenommen; im Durchschnitt haben die Analysen den möglichen Beobachtungsfehler zu ± 0,2 p.C. ergeben.

Zu den Zuckerbestimmungen diente

2) *ein Ventzke-Soleil'sches Sacharimeter*

vom Mechaniker F. Schmidt in Berlin mit Soleil'scher Doppelplatte und Quarzcompensator. Röhrenlängen 200 Mm. und 100 Mm., Scalenablesung mit Nonius $^1/_{10}$ Theilstrich angebend.

Der Punkt 100 der Scale dieser Instrumente wird erreicht bei Beobachtung einer Lösung von reinem Zucker, welche bei 17,5° C. das spec. Gew. 1,1 besitzt, im 200 Mm.-Rohr. Stellt man sich von dem zu analysirenden Rohzucker eine Lösung von ebenfalls 1,1 spec. Gew. bei 17,5° dar, unter Anwendung einer Spindel, so giebt die am Sacharimeter gefundene Ablenkung den Gehalt an reinem Zucker in 100 Th. Trockensubstanz.

Man kann indess statt dieser Methode, welche darauf berechnet ist, die Anwendung einer Wage zu umgehen, noch

eine andere anwenden. Eine reine Zuckerlösung von der oben angegebenen Dichte enthält nämlich in 100 C.C. genau 26,048 Grm. Zucker. Wägt man sich daher von dem zu prüfenden Rohzucker 26,048 Grm. ab, und bringt diese zu 100 C.C. Lösung, so drückt die im 200 Mm. Rohr beobachtete Ablenkung den Procentgehalt an Zucker in der ursprünglichen Substanz, wie sie zur Abwägung kam, aus*). Dieses Verfahren ist genauer als das erstere, bei welchem die im Rohzucker enthaltenen Salze stets von störendem Einfluss auf die Dichtigkeits-Ermittelung sind. Die sämmtlichen der nachfolgenden Bestimmungen sind mittelst der Wägungsmethode ausgeführt worden.

Der mittlere Einstellungsfehler, welchen das benutzte Instrument besass, ergab sich zu $\pm$ 0,2 Scalentheilen bei klaren Lösungen, bis zu $\pm$ 0,8 bei solchen gefärbten Flüssigkeiten, die überhaupt zu Beobachtungen noch tauglich waren

Endlich wurde noch zu den Zucker-Analysen benutzt

3) *ein Wild'sches Polaristrobometer*

grösserer Form vom Optiker J. G. Hofmann in Paris**).

---

*) Prüft man im Ventzke'schen Apparate statt der oben angegebenen Lösung eine andere, welche in 100 C.C. P Gramm abgewogener Substanz enthält, so ist der Procentgehalt an reinem Zucker, wenn α die beobachtete Ablenkung bedeutet,

$$= \frac{26{,}048\,\alpha}{P}$$

Wird zur Beobachtung am Ventzke'schen Instrumente die für den Soleil'schen Apparat hergestellte Lösung von 16,35 Grm. in 100 C.C. angewandt, so hat man zur Umrechnung der Ablesungen die Werthe:

$$1^0 \text{ Ventzke} = \frac{26{,}048}{16{,}35} = 1{,}59315^0 \text{ Soleil}$$

und umgekehrt:

$$1^0 \text{ Soleil} = \frac{16{,}35}{26{,}048} = 0{,}62768^0 \text{ Ventzke.}$$

Die Zuckermenge in Grammen (x), welche in 1 Liter einer Lösung enthalten ist, ergiebt sich endlich aus der am Ventzke'schen Sacharimeter beobachteten Ablenkung (α) zu:

$$x = 2{,}6048\ \alpha.$$

**) Die ausführliche Beschreibung des Instruments findet sich in der Schrift von Wild: Ueber ein neues Polaristrobometer und eine neue Bestimmung der Drehungsconstante des Zuckers. Bern, Haller.

Das Instrument besass einen Theilkreis von 0,1 Meter Durchmesser, der Nonius liess 0,02° ablesen. Bei den Beobachtungen diente stets als Lichtquelle eine Bunsen'sche Gasflamme, in welcher kohlensaures Natron mit Hülfe eines Kohlenringes oder eines Platindrahtes verflüchtigt wurde, und demzufolge wandte man nicht den Savart-Wild'schen Doppelquarz, sondern die dem Instrumente beigegebene einfache, unter 45° zur optischen Axe geschnittene Quarzsäule von 30 Mm. Höhe an. Die Einstellungen auf das Verschwinden der Interferenzstreifen wurden theils an allen vier, meist aber nur an zwei gegenüberliegenden Quadranten vorgenommen, und zwar an denjenigen, welche den gekreuzten Hauptschnitten der beiden Nicol'schen Prismen entsprachen. Die Beobachtungen fielen bei diesen beiden Stellungen stets schärfer aus, als bei den zwei anderen.

Dem Instrumente waren Röhren von 50, 100, 200 und 300 Mm. Länge beigegeben, von welchen man indess gewöhnlich nur das 200 Mm. Rohr benutzte. Die Concentration der angewandten Lösungen war meist der Art, dass sie 20 Grm. des zu prüfenden Rohzuckers in 100 C.C. enthielten, oder es wurden die bereits für das Ventzke'sche oder Soleil'sche Instrument angefertigten Lösungen angewandt.

Aus der beim Wild'schen Apparat beobachteten Drehung der Polarisationsebene berechnet sich bei Anwendung des homogenen Lichts der Natriumflamme die Concentration C der Lösung, d. h. die Quantität Zucker, welche in 1 Liter Flüssigkeit enthalten ist, nach der Formel:

$$C = 1505{,}6 \frac{\alpha}{L}$$

wo α der gemessene Drehungswinkel und L die Länge der Röhre in Millimetern bedeutet. Die Constante 1505,6 ist von Wild durch eine Reihe äusserst sorgfältig ausgeführter Versuche mit Hülfe des Polaristrobometers ermittelt worden *). Die Richtigkeit derselben wird in hohem Grade bestätigt durch die mittelst des Soleil'schen Sacharimeters festgestellte Thatsache, dass 16,35 Grm. Zucker zu 100 C.C. gelöst,

*) Wild, das Polaristrobometer.

eine Flüssigkeit geben, welche in einem 200 Mm. Rohr beobachtet, dasselbe Drehungsvermögen zeigt, wie eine Quarzplatte von 1 Mm. Dicke. Da nach den übereinstimmenden Messungen von Broch*) und Stefan**) eine solche Platte das Licht von der Brechbarkeit der Linie D um den Winkel von 21,67° dreht, so berechnet sich nämlich aus der obigen Angabe die Constante der Wild'schen Formel mit Zugrundelegung der von ihm gewählten Einheit zu

$$\frac{10^5 . 2. \ 0,1635}{21,67} = 1509,0,$$

welche Zahl mit der von Wild gefundenen fast völlig übereinstimmt.

Zur raschen Berechnung von C sind von Wild Tabellen ausgeführt ***). — Wendet man ein Rohr von 200 Mm. Länge an, so ist $C = 7,528\,\alpha$.

Will man mittelst des Wild'schen Apparats Zuckerlösungen untersuchen, welche mit Salzsäure invertirt worden waren, so ist es für die Rechnung am bequemsten, die abgelesenen Drehungswinkel in Grade der Soleil'schen Scala umzusetzen, und sodann die Tabellen von Clerget anzuwenden. Bestimmt man aus der Formel $C = 1505,6 \frac{\alpha}{L}$ den Drehungswinkel, welchen eine Lösung von 16,35 Grm. Zucker zu 100 C.C. bei Anwendung eines 200 Mm. Rohrs im Wild'schen Sacharimeter zeigen muss, so ergiebt sich $\alpha = 21,7189$. Dieselbe Lösung bewirkt aber am Apparate von Soleil eine Ablenkung von 100°. Es ist also:

$$1^0 \text{ Wild} = \frac{100}{21,7189} = 4,6043^0 \text{ Soleil}$$

oder umgekehrt

$$1^0 \text{ Soleil} = 0,217189^0 \text{ Wild}.$$

Zur Verwandlung Wild'scher Grade in solche der Scala von Ventzke dienen die Zahlen:

$$1^0 \text{ Wild} = 2,89005^0 \text{ Ventzke}$$
$$1^0 \text{ Ventzke} = 0,346015^0 \text{ Wild}.$$

*) Dove u. Moser. Repertorium d. Physik 7, 113.

**) Pogg. Ann. 122, 634.

***) A. a. Orten.

Der mittlere Ablesungsfehler des benutzten Instruments ergab sich zu ± 0,03°, welcher Werth nicht selten auf 0,02 herunterging, bei ermüdetem Auge indess bis zu 0,1 sich erhöhen konnte. Nachstehend ist beispielsweise eine Beobachtungsreihe mitgetheilt, zu welcher der Rohzucker No. 22 diente. Die Lösung enthielt 26,05 Grm. in 100 C.C., und wurde im 200 Mm.-Rohr geprüft. Die Quadranten I und III waren diejenigen, welche die schärfern Einstellungen gestatteten. L. R. bedeutet leere Röhre, V. R. volle Röhre. Zur Berechnung des Zuckers mussten die gefundenen Ablenkungen um $^{1}/_{10}$ vermehrt werden, da die Flüssigkeit behufs Klärung mit $^{1}/_{10}$ Volum Bleiessig versetzt worden war.

Quadrant		Mittel der Ablesungen	Ablenkung	Zucker in 100 C.C. Grammen	Procent reiner Zucker im Rohzucker
I	L. R. V. R.	90,69° ± 0,01 61,51° ± 0,03	29,18°	24,1634	92,76
II	L. R. V. R.	180,51° ± 0,03 151,49° ± 0,05	29,02°	24,0309	92,25
III	L. R. V. R.	270,56° ± 0,04 241,42° ± 0,02	29,14°	24,1303	92,63
IV	L. R. V. R.	360,79° ± 0,11 331,52° ± 0,04	29,27°	24,2379	93,04
		Mittel	29,15°	24,1385	92,66

Ermittelung der Fehlergrenzen der optischen Sacharimeter.

Die Genauigkeit, deren die mittelst des Polarisations-Apparates ausgeführten Zuckerbestimmungen fähig sind, hängt von verschiedenen Umständen ab, die theils durch das Instrument selbst bedingt sind, theils ausserhalb desselben liegen. Was zunächst die letzteren betrifft, so bestehen dieselben hauptsächlich in der Sorgfalt, womit die behufs Darstellung der Zuckerlösung nöthigen Wägungen und Volum-Messungen ausgeführt werden. Man überzeugt sich indess leicht, dass von dieser Seite nur höchst geringe Fehler auftreten können. Eine einfache Rechnung zeigt nämlich, dass, wenn bei der Wägung selbst ein Fehler von ± 0,01 Grm. gemacht wird, diess beim Soleil'schen Apparate eine Einstel-

lungsdifferenz von nur ± 0,06 und beim Ventzke'schen Sacharimeter von ± 0,04 Scalentheilen hervorbringen muss. Etwas beträchtlicher ist der Einfluss, welcher durch unrichtige Volum-Messung entstehen kann. Würde hierbei entweder durch einen Fehler des Messkölbchens oder ungenaues Einstellen der Flüssigkeit auf die Marke, oder endlich durch starke Temperaturverschiedenheiten das Volum um 1 C.C. falsch ermittelt, so müsste die Soleil'sche Scala den Zuckergehalt um ± 0,4, die Ventzke'sche um ± 1,0 p.C. unrichtig ablesen lassen. Ein Volumfehler wie der angegebene kommt indess in der Praxis nie vor, es kann derselbe höchstens vielleicht 0,2 C.C. betragen, entsprechend 0,08° Soleil oder 0,2° Ventzke. Wenn endlich die Beobachtungsröhre nicht genau 200 Mm., sondern z. B. um 1/2 Mm. zu lang oder zu kurz wäre, was kaum vorkommen wird, so müsste bei Anwendung der Normallösungen für den Soleil'schen und Ventzke'schen Apparat die Ablenkung doch nur um 0,25 Scalentheile zu gross oder klein sich ergeben.

Die durch den Polarisations-Apparat hervorgerufenen Fehler in den Zuckerbestimmungen können theils abhängen von der Construction der Apparate selbst, resp. von ihrem Einstellungsfehler, theils aber von der ungleichen Empfindlichkeit des Auges zur Erkennung von Farben-Nüancen. Schon bei ein und demselben Beobachter ist diese nicht zu allen Tageszeiten die nämliche, und bei verschiedenen Personen treten wie bekannt specifische Unterschiede, bisweilen völlige Farbenblindheit auf. Um über diese genannten Einflüsse ein Urtheil zu erhalten, sind die nachfolgenden Versuche angestellt worden.

a) *Einstellungsfehler des Soleil'schen, Ventzke'schen und Wild'schen Sacharimeters.*

Die Einstellungsfehler der drei angewandten Instrumente für ein und dasselbe Auge sind schon oben angegeben, es ist ferner bereits bemerkt, dass dieselben selbstverständlich ungleich waren, je nachdem die beobachtete Flüssigkeit farblos oder gelblich, und ferner das Auge frisch oder bereits ermüdet war. Da indess die mitgetheilten Zahlen sich auf ungleiches

Maass bezogen, so sind nachstehend behufs richtiger Vergleichung die sämmtlichen Einstellungsfehler auf Grade der Kreistheilung umgerechnet. Die Rechnung stützt sich darauf, dass beim Soleil'schen Apparate 100, beim Ventzke'schen 62,77 Scalentheile einer Quarzplatte von 1 Mm. Dicke entsprechen, und eine solche das mittlere gelbe Licht um ungefähr 25° dreht. Für jedes Sacharimeter ist ein kleinster, mittlerer und grösster Einstellungsfehler zu Grunde gelegt, und in der Tabelle die denselben entsprechenden Zuckerquantitäten beigefügt. Die Berechnung der letzten Columne geschah für das Wild'sche Instrument unter der Annahme, dass Lösungen von ungefähr 20 Grm. Zucker in 100 C.C. im 200 Mm.-Rohr beobachtet werden.

Sacharimeter von	Einstellungsfehler		Entsprechende Menge von Grammen Zucker in 100 C.C. Lösung	Procente Zucker in der abgewogenen Substanz
	in Scalentheilen	in Graden der Kreistheilung		
Soleil	± 0,2	0,05	0,0327	0,2
	± 0,4	0,10	0,0654	0,4
	± 0,8	0,20	0,1308	0,8
Ventzke	± 0,2	0,08	0,0521	0,2
	± 0,4	0,16	0,1042	0,4
	± 0,8	0,32	0,2084	0,8
Wild		± 0,02	0,0151	0,08
		± 0,04	0,0301	0,15
		± 0,10	0,0753	0,38

Aus dieser Tabelle zeigt sich demnach, dass das Wild'sche Polarimeter die grösste Genauigkeit gewährte, dass hierauf das Soleil'sche und zuletzt das Ventzke'sche folgt. Als ein Vorzug des Wild'schen Instruments kann noch besonders erwähnt werden, dass bei demselben die Genauigkeit bei Beobachtung gefärbter Lösungen nicht in so raschem Maasse abnimmt, wie bei den beiden andern Apparaten.

Das Resultat einer sacharimetrischen Bestimmung wird selbstverständlich um so genauer ausfallen, je grösser die Zahl der Ablesungen ist, die zum Ziehen des Mittels dienen.

Die nachstehende Beobachtungsreihe, zu welcher ein Ventzke'sches Sacharimeter von J. G. Greiner in Berlin und eine Zuckerlösung von mittlerer Concentration diente, ist

zu dem Zwecke angestellt worden, die Zahl der Einstellungen zu ermitteln, welche vorgenommen werden müssen, um ein hinlänglich sicheres Resultat zu erhalten. Sie zeigt, dass in der Regel 10 Einstellungen zu diesem Zwecke vollständig genügen.

1) Mittel aus 5 Beobachtungen.

55,94 ± 0,5	55,92 ± 0,15	56,34 ± 0,15
55,96 ± 0,3	56,00 ± 0,25	56,12 ± 0,35
56,18 ± 0,25	56,10 ± 0,20	55,88 ± 0,15

Abweichung vom General-Mittel ± 0,23.

2) Mittel aus 10 Beobachtungen.

56,13 ± 0,4	56,06 ± 0,35	56,04 ± 0,4
56,11 ± 0,4	56,02 ± 0,35	56,03 ± 0,35
55,99 ± 0,3	56,14 ± 0,35	56,00 ± 0,35

Abweichung vom General-Mittel ± 0,075.

3) Mittel aus 15 Beobachtungen.

56,07 ± 0,5	56,03 ± 0,35	56,05 ± 0,35

Abweichung vom General-Mittel ± 0,02.

4) Mittel aus sämmtlichen 45 Beobachtungen: 56,05.

Diese Resultate können ohne Bedenken auch auf das Soleil'sche Sacharimeter übertragen werden, und da die Einstellungsfehler sich an allen Stellen der Scala ziemlich gleich bleiben, also in der nämlichen Weise auch bei Normallösungen vorkommen, kann man dieselben direct als Procente ansehen. Zur genauen Beurtheilung dieser Einstellungsfehler sind indess die denselben entsprechenden Mengen von Zucker zu berechnen.

Man erhält

Genauigkeit bei Einstellungen		beim Soleil'schen Apparat Grm.	beim Ventzke'schen Apparat Grm.	
5	= ± 0,23 Scalenth.	= 0,0376	0,0599	Zucker in 100 C.C. Lösung.
10	= ± 0,075 „	= 0,0123	0,0195	„ „ „ „ „
15	= ± 0,02 „	= 0,0033	0,0052	„ „ „ „ „

b) *Vergleichende Prüfung der drei Sacharimeter durch Beobachtung der nämlichen Flüssigkeit.*

Zu den Versuchen dienten 3 Lösungen von reinem Zucker (Melis). Jede derselben wurde mittelst der 3 Apparate ge-

prüft, wobei man so viele Beobachtungen anstellte, dass das Resultat auf 0,2 bis 0,3 p.C. des Zuckergehalts der Trockensubstanz sicher war. Es ergaben sich folgende Zahlen:

	Lösung 1.	2.	3.
Soleil . .	99,97	99,90	99,68
Ventzke .	99,90	99,92	99,81
Wild . . .	100,12	100,16	99,90
Mittel	100,00	99,99	99,80
	$\pm$ 0,11	$\pm$ 0,13	$\pm$ 0,11

Der durch die Verschiedenheit der Apparate hervorgebrachte Fehler kann also zu

$\pm$ 0,12 p.C. Zucker

festgestellt werden.

c) *Bestimmung des persönlichen Fehlers.*

Wenn mehrere Beobachter den nämlichen Soleil'schen (oder Ventzke'schen) Apparat gebrauchen, so lässt sich meist die Erscheinung wahrnehmen, dass zwischen den Ablesungen derselben constant kleine Unterschiede auftreten. Um diese bestimmt zu erkennen, sind selbstverständlich eine grössere Anzahl von Einstellungen vorzunehmen und daraus die Mittel zu ziehen. Aus solchen Versuchsreihen zeigt sich dann, dass erstens die Einstellungsfehler für verschiedene Augen ungleich gross sind, und zweitens tritt die erwähnte individuelle Verschiedenheit zu Tage, indem jedes Auge die Gleichfarbigkeit der beiden Bildhälften constant an einer etwas andern Stelle der Scala auffindet. Um diese Abweichungen näher zu prüfen, wurden die nachfolgenden Beobachtungen angestellt, bei welchen die Herren Dr. Bettendorff, Chemiker Kempf, Dr. Tollens und Professor Wüllner die Güte hatten mitzuwirken. Es diente zu denselben ein Ventzke-Soleil'sches Sacharimeter von J. G. Greiner in Berlin. Die Einstellungen geschahen stets auf die Uebergangsfarbe.

Zu der ersten Versuchsreihe wurde eine Zuckerlösung angewandt, welche in 100 C.C. 22,869 Grm. reinen Melis enthielt. Die angegebenen Ablesungen an der Wasserröhre und Zuckerröhre (200 Mm.) sind die Mittel aus 3 Reihen von je 5 hintereinander angestellten Beobachtungen.

Versuchsreihe 1.

Beobachter	Zahl der Einstellungen	Röhre mit Wasser. (Bestimmung des Nullpunktes)	Röhre mit Zuckerlösung	Ablenkung	Gramme Zucker in 100 C.C. Lösung	Procent reinen Zuckers in dem angewandten Melis
Wüllner	15	— 0,45 ± 0,30	87,14 ± 0,26	87,59	22,8154	99,77
Bettendorf	15	— 0,29 ± 0,41	87,39 ± 0,49	87,68	22,8389	99,87
Kempf	15	— 0,11 ± 0,45	87,74 ± 0,40	87,85	22,8832	100,06
Tollens	15	+ 0,22 ± 0,33	88,15 ± 0,40	87,93	22,9040	100,15
Landolt	15	+ 0,59 ± 0,28	87,92 ± 0,35	87,33	22,7477	99,47
Mittel	75	+ 0,01	87,67	87,68	22,8378	99,86
Fehler		± 0,52	± 0,50	± 0,30	± 0,0782	± 0,34

Bei einer zweiten Beobachtungsreihe geschahen die Einstellungen bloss an der Zuckerröhre, es wurde also der Nullpunkt der Scala für sämmtliche Beobachter als richtig angenommen. Der Gehalt der angewandten Melislösung war unbekannt; bei der Berechnung des Zuckergehalts der Trockensubstanz diente das Mittel aus sämmtlichen Beobachtungen als Einheit.

Versuchsreihe 2.

Beobachter	Zahl der Einstellungen	Mittel der erhaltenen Ablenkungen	General-Mittel	Gramme Zucker in 100 C.C. Lösung	Procent Zucker in der Trocken-Substanz
W.	10	55,31 ± 0,35	55,34 ± 0,03	14,4150	99,46
	10	55,37 ± 0,35			
	10	55,34 ± 0,50			
B.	10	55,06 ± 0,50	55,07 ± 0,09	14,3446	98,98
	10	54,99 ± 0,25			
	10	55,17 ± 0,45			
K.	5	55,58 ± 0,45	55,68 ± 0,10	14,5035	100,07
	5	55,78 ± 0,35			
T.	5	56,00 ± 0,50	56,05 ± 0,05	14,5999	100,74
	5	56,10 ± 0,60			
L.	15	56,07 ± 0,50	56,05 ± 0,02	14,5999	100,74
	15	56,03 ± 0,35			
	15	56,05 ± 0,35			
Mittel	125		55,64	14,4930	100,00
Fehler			± 0,50	± 0,1276	± 0,88

Aus den beiden vorstehenden Tabellen ergiebt sich, dass die Einstellungen, welche verschiedene Beobachter am Ventzke'schen Sacharimeter erhalten, vom Mittel um ± 0,5 Theilstriche abweichen können. Dieser Fehler bleibt an allen Stellen der Scala derselbe, da die zu beobachtende Farbenerscheinung immer die nämliche ist, und wenn daher für jedes Auge der Nullpunkt der Scala bestimmt wird, wie diess bei Versuchsreihe 1 geschah, so müssen die Ablenkungen der Zuckerlösung übereinstimmend gefunden werden. Die Tabelle 1 ergiebt indess noch eine Abweichung von ± 0,3, die zum Theil durch die gewöhnlichen Einstellungsfehler bedingt sein kann. Wird der Nullpunkt ausser Acht gelassen, so beträgt die durch verschiedene Beobachter bedingte Differenz in der Zuckerbestimmung 0,5 Theilstriche oder bei Anwendung von Normallösungen 0,5 p.C. der Trockensubstanz. Bei einer verdünntern Flüssigkeit, wie sie bei Versuch 2 angewandt wurde, ist der Einfluss dieses Fehlers auf die Berechnung des Zuckergehalts natürlich noch grösser, er beträgt hier 0,88 p.C.

Die obigen Versuche zeigen ferner, dass eine bestimmte individuelle Verschiedenheit des Auges in Bezug auf die Gleichstellung der Farbe stattfindet. Ordnet man die 5 Beobachter nach den erhaltenen directen Ablesungen, so ergeben sich nachstehende Reihenfolgen, welche fast gänzlich übereinstimmen.

Versuch		Kleinste				grösste Einstellung.
1.	Wasser	W.	B.	K.	T.	L.
	Zucker	W.	B.	K.	L.	T.
2.	Zucker	B.	W.	K.	T.	L.

Bei dem Wild'schen Polarimeter war es wahrscheinlich, dass die persönlichen Fehler sehr zurücktreten, da hier das Auge nicht die Vergleichung von Farbentönen, sondern nur das Verschwinden der schwarzen Interferenzstreifen auf gleichmässig gefärbtem Felde und das Einstellen des hellen Flecks auf das Fadenkreuz zu beobachten hat. Die folgende Versuchsreihe zeigt, dass dieses Instrument in der That eine bedeutend grössere Uebereinstimmung der Ablesungen verschiedener Beobachter liefert als das Soleil und Ventzke'sche

Sacharimeter. Es wurde eine Lösung von 23,120 Grm. reinen Zuckers zu 100 C.C. angewandt und deren Ablenkung im 200 Mm.-Rohr bei homogenem Licht bestimmt. Die Ablesungen geschahen, da es hier lediglich auf Prüfung der Beobachter ankam, bloss an einem Quadranten, und man nahm stets 6 Einstellungen hinter einander vor, aus welchen in der Tabelle das Mittel angegeben ist.

Beobachter	Zahl der Einstellungen	Röhre mit Wasser	Röhre mit Zuckerlösung	Ablenkungs-Winkel	Gramme Zucker in 100 C.C. Lösung	Procent Zucker in der Trocken-Substanz
	6	90,280	59,547			
K.	6	90,147	59,547			
	6	90,253	59,547			
Mittel	18	90,226 ± 0,066	59,547 ± 0,000	30,679	23,0952	99,89
	6	90,230	59,583			
L.	6	90,213	59,533			
	6	90,250	59,520			
Mittel	18	90,231 ± 0,018	59,545 ± 0,030	30,686	23,1004	99,92
	6	90,193	59,487			
W.	6	90,180	59,493			
	6	90,200	59,470			
Mittel	18	90,191 ± 0,010	59,483 ± 0,011	30,708	23,1170	99,99
	6	90,280	59,537			
T.	6	90,307	59,550			
	6	90,193	59,530			
Mittel	18	90,260 ± 0,057	59,539 ± 0,010	30,721	23,1268	100,03
	6	90,257	59,467			
B.	6	90,250	59,477			
	6	90,283	59,463			
Mittel	18	90,263 ± 0,016	59,469 ± 0,007	30,794	23,1817	100,27
Gen.-Mittel	90	90,234°	59,5165°	30,7175°	23,1242	100,02
Fehler		± 0,036	± 0,039	± 0,0575	± 0,0433	± 0,19

Die Versuchsreihe ergiebt zwischen den gefundenen Ablenkungen bloss eine Differenz von ± 0,0575, welche bei der angewandten Lösung ± 0,0433 Grm. Zucker in 100 C.C. oder ± 0,19 p.C. der Trockensubstanz entspricht. Es ist also der gewöhnliche mittlere Einstellungsfehler des Instruments (0,04°) nur sehr wenig überschritten. Von einem individuellen Fehler

kann daher beim Wild'schen Apparat kaum die Rede sein, besonders da auch die Reihenfolge der Beobachter, geordnet nach zunehmender Winkelablesung, keine Uebereinstimmung zeigt. Man hatte nämlich

Röhre mit Wasser	W. K. L. T. B.
Röhre mit Zucker	B. W. T. L. K.

Die nachstehende *Tabelle* I enthält nun die *Resultate der Polarisationen sämmtlicher Rüben-Rohzucker*, welche zu den Raffinirungs-Versuchen dienten. In Bezug auf dieselbe ist noch Folgendes zu bemerken:

1) Zu den Bestimmungen mittelst der verschiedenen Sacharimeter wurde in der Regel für jedes Instrument eine besondere Quantität des Rohzuckers abgewogen; die sich zeigenden Differenzen in den Resultaten schliessen daher noch eine etwaige Ungleichheit der Substanz ein. Die aus verschiedenen Theilen des Fasses entnommenen und gut gemischten Proben waren in 2 Pfd.-Flaschen befindlich, und aus diesen wurde die abzuwiegende Substanz aus der Mitte geschöpft. Bei längerem Stehen der Flaschen und zeitweiligem Oeffnen derselben konnte der Zucker an der Oberfläche Wasser verlieren, während umgekehrt in den untern Partien sich Feuchtigkeit ansammelte, wie das Aussehen der Masse zu erkennen gab. Dass ein mehrwöchentliches Lagern der Flaschen in der That eine Verschiedenheit im Zuckergehalt der aus denselben entnommenen Proben bedingt, zeigt ein Versuch, welcher mit dem Rohzucker No. 5 angestellt wurde. Man erhielt:

a)	Probe oben aus der Flasche	94,0 p.C. Zucker
b)	Probe aus der Mitte	93,8 „ „
c)	Probe unten aus der Flasche	93,7 „ „

Hierdurch würde sich der mögliche Fehler der Probe zu 0,1 bis 0,3 p.C. ergeben.

2) Die Polarisationen sind ausser von mir noch von Herrn Ingenieur Lotman aus Amsterdam vorgenommen worden. In den meisten Fällen fielen die Resultate sehr schön übereinstimmend aus, und es liefert daher die Tabelle einen Beweis, dass die oben ermittelten verschiedenen Fehler, mit welchen die sacharimetrischen Bestimmungen behaftet

sein können, sehr häufig sich gegenseitig aufheben. Zieht man die Differenzen zwischen der höchsten und niedrigsten directen Polarisation jedes Zuckers, und nimmt das Mittel aller 33 Werthe, so ergiebt sich dafür die Zahl 0,97. *Es lässt sich daher aus diesen Versuchen der Schluss ziehen, dass die Genauigkeit, welche bei den optischen Zuckerbestimmungen überhaupt erreicht werden kann, verschiedene Beobachter, verschiedene Instrumente und verschiedene Proben inbegriffen, im Durchschnitt auf*

1 *p.C.*

anzusetzen ist.

Die Differenzen zwischen den Polarisationen der invertirten Lösungen ergeben im Mittel aller 33 Versuche die Zahl 0,45 p.C. Hierbei ist indess immer bloss das Soleil'sche Sacharimeter gebraucht worden.

3) Die Inversion hat, wie die Tabelle zeigt, nur in den wenigsten Fällen ein von der directen Polarisation erheblich abweichendes Resultat geliefert, ein Beweis, dass die Rohzucker entweder gar keinen oder nur sehr wenig linksdrehenden Zucker enthielten. In den meisten Fällen liegen die Differenzen innerhalb der Beobachtungsfehler, und selbst bei den unreinern Zuckersorten sind dieselben nicht so gross, dass daraus der Gehalt an Invertzucker mit Sicherheit berechnet werden könnte. Ueberdiess hat eine directe Prüfung auf diesen Stoff mittelst der Trommer'schen Probe gezeigt, dass er in der That bei vielen Zuckern ganz fehlte, und bei den andern stets nur in kleiner Menge vorhanden war.

4) Einen interessanten Beitrag zu der Tabelle bilden schliesslich noch die beiden letzten Columnen. Die eine enthält die beim Ankauf der Rohzucker in Magdeburg festgestellten Polarisationen, die andere diejenigen, welche sich nach der Ankunft der Fässer in Köln ergaben. Diese letztern sind im März und April 1866 von Herrn Steuerrath Fleischauer und Zuckertechniker Kirchner bestimmt worden. Da die Versuche von Herrn Lotman und mir im August und September 1866 angestellt worden sind, so muss sich aus einer Vergleichung der Zahlen ersehen lassen, ob die Zucker beim Lagern in den Fässern eine wesentliche Veränderung erlitten haben oder nicht. Im Allgemeinen zeigt sich, dass

Tabel

Polarisationen sämm

Nummer des Rohzuckers	Sacharimeter von Wild (Landolt)	Sacharimeter von Ventzke (Landolt)	Sacharimeter von Sol			
			(Landolt)		(Lotman)	
			Direct	Invertirt	Direct	Invertirt
1.		94,5	95,7	95,0	95,2	95,0
2.		93,4	92,8	93,0	93,0	93,0
3.	94,9	94,5			93,0	93,0
4.	93,5	92,4	93,3	93,0	92,0	92,5
5.	94,7	94,0			95,0	94,5
6.	93,9	92,3	93,0	93,1	93,5	93,0
7.	92,9	92,1	91,9	91,8	91,8	92,1
8.	93,9	93,7	93,0	93,4	93,7	93,5
9.		93,5	93,7	93,6	93,6	93,5
10.		91,9	92,0	92,0	92,0	92,0
11.	93,6	92,1			93,5	93,2
12.	94,4	93,9	93,9	93,9	93,7	94,0
13.	91,9	91,8	91,8	92,1	92,0	92,0
14.	93,1	92,1	92,7	92,0	90,5	90,0
15.		92,5	93,3	92,0	94,0	93,7
16.		91,8			91,2	91,8
17.	92,9	92,5			92,8	93,0
18.	94,3	93,5			94,0	93,4
19.		92,7	92,7	92,7	92,5	93,0
20.	93,4	92,9	93,2	93,0	93,0	93,0
21.	93,9	93,6	93,4		93,5	93,0
22.	92,6	90,5	90,9	90,0	93,0	92,0
23.	90,3	90,4			91,0	90,7
24.		92,2			93,3	93,5
25.		92,1			92,0	92,5
26.	90,5	90,6	90,6	90,0	91,0	90,0
27.		91,0	91,8	92,0	90,6	90,6
28.		91,5	92,5	92,5	92,0	92,4
29.	90,7	89,4	90,3	89,4	89,0	89,5
30.		91,7	91,3	91,9	91,0	92,
31.	91,0	89,7	90,3	89,2	90,5	90,
32.		89,3	89,4	88,9	89,5	89,
33.		86,6	86,8	86,9	86,7	87,

*) In Betreff der Marken der Zucker müssen wir auf das Orig

ı I.

her Rüben - Rohzucker *).

(…tman und Landolt) Direct	Invertirt	Angenommener Mittelwerth Direct	Invertirt	Polarisation bei der Ankunft der Zucker in Köln	In Magdeburg festgestellte Polarisation
[illegible]		95,4	95,0	95,0	96,1
[illegible]		93,0	93,0	93,2	93,2
94,5	94,3	94,5	94,3	94,5	94,7
93,5	93,5	93,4	93,5	92,9	92,6
94,8	94,4	94,9	94,4	94,1	94,5
94,5	93,1	94,0	93,1	94,0	95,6
		91,9	92,0	92,4	93,6
		93,7	93,5	93,0	94,4
		93,6	93,5	94,7	96,5
		92,0	92,0	92,1	92,7
93,3	93,1	93,4	93,1	93,1	93,1
		93,8	94,0	93,5	93,5
		91,9	92,0	91,3	93,2
93,2	92,0	93,0	92,0	92,0	93,2
94,0	93,7	94,0	93,7	92,5	94,0
		91,5	91,8	92,5	92,9
		92,8	93,0	92,3	92,7
		93,8	93,4	93,8	94,1
		92,6	93,0	93,2	93,4
		93,2	93,0	92,7	94,2
		93,5	93,0	93,5	94,1
92,5	91,6	92,8	91,6	92,7	94,7
		90,6	90,7	90,0	90,6
94,0	93,8	93,6	93,8	93,4	94,6
		92,0	92,5	92,8	94,0
		90,8	90,0	90,1	90,5
		91,1	91,3	91,5	93,7
		92,0	92,4	91,4	91,8
		89,2	89,5	90,4	91,7
		91,3	92,0	92,9	92,3
		90,4	89,6	90,2	91,4
		89,4	89,0	90,6	90,7
		86,7	87,0	88,4	86,6

…weisen.

die Polarisationen mit der Zeit etwas abnahmen, doch sind die Differenzen in der Mehrzahl der Fälle innerhalb des oben angegebenen Beobachtungsfehlers von 1 p.C. Eine Verminderung des Zuckergehalts könnte hervorgebracht werden entweder durch Anziehen von Wasser oder durch theilweise Umwandlung von Rohrzucker in Invertzucker. Die in der Tabelle enthaltenen Zahlen zeigen, dass eine solche Veränderung wenigstens in der Zeit von ungefähr einem halben Jahre jedenfalls nur in sehr unbedeutendem Grade vor sich geht.

Das Original enthält weiter eine Reihe von Versuchen über die Zuckerbestimmung durch Titriren mittelst Fehling'scher Kupferlösung (10 C.C. derselben entsprachen 0,05 Grm. Invertzucker = 0,0475 Grm. Rohrzucker), wobei als zweckmässig erkannt wurde, zum Erkennen der Vollendung der Reaction einen Tropfen der Flüssigkeit auf einer Porcellanplatte mit einem Tropfen angesäuerter Ferrocyankaliumlösung zusammen zu bringen. An der Berührungsstelle entsteht, solange noch Kupferoxyd zugegen ist, eine feine braune Linie. Die Inversion der Rohrzuckerlösungen geschah durch 10 Minuten langes Erwärmen mit $^1/_{10}$ Volum starker Salzsäure auf 70 bis 80° C. Aus der Vergleichung des Titerverfahrens mit der Polarisation ergab sich folgendes:

Die Titrirung lässt den Zuckergehalt verdünnter Lösungen schärfer bestimmen als die Polarisation, indem der mögliche Fehler von 0,1 C.C. 0,03 Grm. Zucker im Liter entspricht, während bei der letztern im günstigsten Falle die Genauigkeit, wie früher angegeben, blos 0,15 Grm. beträgt. Wenn es sich daher darum handelt, sehr schwache Zuckerlösungen zu untersuchen, wie Rübensäfte, diabetischen Harn u. dergl., so wird die Titrirung vorzuziehen sein. Will man jedoch mit Hilfe der Fehling'schen Flüssigkeit feste Substanzen, z. B. Rohzucker, prüfen, so ist man genöthigt, sehr verdünnte Lösungen derselben herzustellen, und in diesem Falle haben die bei der Titrirung vorkommenden Fehler einen grossen Einfluss auf die Berechnung des Zuckergehalts der Trockensubstanz. Man könnte zwar durch Anwendung einer grössern Menge Kupferlösung als 10 C.C. diese Fehler vermindern, indess ist für solche Prüfungen unzweifelhaft die Polarisa-

tionsmethode weit zweckmässiger. Indess können auch hierbei Fälle vorkommen, wo man mit Hilfe der Fehling'schen Lösung entschieden richtigere Resultate erhält als mit dem Polarisations-Instrumente, wie namentlich bei den Syrupen und Melassen, welche ausser Rohrzucker und Invertzucker noch erhebliche Mengen anderer optisch-activer Körper, z. B. Asparaginsäure und fernere organische Säuren enthalten. Es ergeben sich auch bei Anwendung des Clerget'schen Inversionsverfahrens bei solchen Substanzen oft confuse Resultate, während die Titrirung namentlich den Invertzuckergehalt mit viel grösserer Sicherheit bestimmen lässt, da die bei der Polarisation störenden Stoffe nicht auf die Kupferlösung einwirken. Das Nähere hierüber findet sich in dem Kapitel über die Analyse der Syrupe.

B. Bestimmung der Salze in den Rohzuckern.

Die Salze der Rohzucker sind ganz vorwiegend Verbindungen von Kali mit verschiedenen organischen Säuren, von welchen man bis jetzt namentlich Oxalsäure, Aepfelsäure und Citronensäure nachgewiesen hat. Werden die Zucker im Platintiegel eingeäschert, so bleibt ein weisser, in Wasser löslicher Rückstand, welcher beinahe vollständig aus kohlensaurem Kali besteht und in der Regel nur sehr kleine Mengen von Chlor, Schwefelsäure, Natron und Kalk enthält.

Gewöhnlich wird der Rückstand, welchen ein Zucker nach dem Verbrennen hinterlässt, als dessen Aschengehalt resp. Salzgehalt in Rechnung gebracht; allein es ist klar, dass diese Zahl nicht die wirkliche Menge der im Zucker ursprünglich vorhandenen organischen Salze ausdrückt, sondern die Quantität des aus denselben entstandenen kohlensauren Kali. Es sind daher diese Zahlen bloss zu relativen Vergleichungen des Salzgehalts verschiedener Zucker brauchbar.

Scheibler*) nimmt das Veraschen der Zucker unter

*) Zeitschrift des Vereins für Rübenzucker. Ind. Bd. 14, p. 188. 1864. — Jahresbericht über die Untersuchung und Fortschritte auf dem Gesammtgebiet der Zuckerfabrikation von Scheibler und Stammer, Bd. 4, p. 221.

Zusatz von concentrirter Schwefelsäure vor, wodurch die Verbrennung rascher von statten geht. Hierbei bleiben als Rückstand schwefelsaure Salze, und man erhält den Aschengehalt um ungefähr $^1/_{10}$ höher als nach der ersten Methode. Da das Aequivalent der Schwefelsäure mit dem der organischen Säuren schon mehr übereinstimmt als das der Kohlensäure, so werden die nach dem Scheibler'schen Verfahren erhaltenen Zahlen den wirklichen Werthen etwas näher stehen, allein den wahren Salzgehalt geben dieselben selbstverständlich ebenfalls nicht an und sind daher wieder nur zu relativen Vergleichungen brauchbar.

Eine in der Praxis anwendbare Methode zur unmittelbaren Bestimmung der organischen Salze in den Rohzuckern, Melassen u. s. w. lässt sich kaum ausfindig machen, dagegen war es möglich, folgenden indirecten Weg einzuschlagen.

Wie schon oben bemerkt, enthalten die organischen Salze fast sämmtlich Kali, verbunden mit Oxalsäure, Aepfelsäure u. s. w. Diese Säuren lassen sich sämmtlich mit Bleiessig ausfällen, und zersetzt man den Niederschlag mit Schwefelwasserstoff, so enthält das Filtrat die freien Säuren, die, wenn sie mit Kali neutralisirt werden, die Salze des Rohzuckers ziemlich genau darstellen. Bestimmt man durch einige Versuche, wie viel kohlensaures Kali eine bestimmte Gewichtsmenge der eingedampften Masse beim Veraschen hinterlässt, so wird man mit Hilfe dieser Zahl umgekehrt aus dem Glührückstand eines Zuckers dessen Gehalt an organischen Salzen berechnen können.

Zur Ausführung dieses Versuchs wurde nicht unmittelbar Rohzucker, sondern des grössern Salzgehalts wegen ein aus demselben dargestellter Syrup benutzt, und 2 Pfund davon in Arbeit genommen. Den Niederschlag mit Bleiessig behandelte man selbstverständlich so lange mit Wasser, bis jede Spur von Zucker aus demselben entfernt war. Die nach der Zersetzung mit Schwefelwasserstoff erhaltene saure Flüssigkeit wurde genau mit Kalilauge neutralisirt, zum Theil eingedampft, und über Knochenkohle, die vorher mit Salzsäure ausgezogen worden war, filtrirt. Nach dem vollständigen Verdunsten auf dem Wasserbade blieb ein schwach gelblich

gefärbter krystallinischer Rückstand. Derselbe war an der Luft leicht zerfliesslich; in der wässerigen Lösung liessen sich mit Hilfe der gewöhnlichen Reactionen Oxalsäure, Weinsäure und Aepfelsäure nachweisen, Citronensäure blieb zweifelhaft. Er enthielt ausserdem etwas Chlor und Spuren von Schwefelsäure. Diese Salzmasse diente zu folgenden Bestimmungen:

1) 0,7645 Grm. der bei 100° bis zum Constantwerden des Gewichts getrockneten Substanz hinterliessen beim Einäschern im Platintiegel 0,3745 Grm. kohlensaures Kali.

2) 2,1842 Grm. der organischen Salze gaben 1,0650 Grm. kohlensaures Kali.

3) 3,5325 Grm. Substanz hinterliessen 1,7840 Grm. kohlensaures Kali.

Berechnet man nach diesen Versuchen die Menge organischer Salze, welche 1 Gewichtstheil beim Glühen zurückbleibenden kohlensauren Kalis entspricht, so ergiebt sich diese aus:

Versuch 1 zu 2,04 Gewth.
„ 2 „ 2,05 „
„ 3 „ 1,98 „

Man kann demnach im Durchschnitt annehmen, dass die organischen Salze des Rohzuckers und der Melassen beim Glühen die Hälfte ihres Gewichts kohlensaures Kali zurücklassen *).

Werden die Rohzucker im Platintiegel eingeäschert, so nimmt bekanntlich die vollständige Verbrennung der Kohle ziemlich viele Zeit in Anspruch, da dieselbe zuletzt von den schmelzenden Salzen umhüllt wird. Man kann diesem Uebelstand entgehen, indem man bloss verkohlt, die Masse mit Wasser auszieht und die Kohle für sich verbrennt. Die wässerige Lösung muss dann in den Platintiegel zurückgebracht, darin abgedampft und geglüht werden. Dieses Verfahren dauert indess noch länger als das erstere.

*) Um diese Zahl als Mittel schwankt auch die Menge von kohlensaurem Kali, welche die Kalisalze der Weinsäure, Aepfelsäure, Citronensäure, nach ihrer chemischen Formel berechnet, hinterlassen müssen.

Bestimmt man, wie diess bei den untersuchten Zuckern stets geschah, den Aschengehalt durch einfaches Glühen im offenen Platintiegel bis zum vollständigen Verschwinden der Kohle, so kann in Folge des langen Erhitzens ein Theil des entstandenen kohlensauren Kalis sich verflüchtigen. Dass diess in der That der Fall ist, zeigt sich daraus, dass eine Bunsen'sche Gasflamme in den vom Tiegel aufsteigenden heissen Luftstrom gehalten, eine intensiv violette Kalifärbung annimmt. Um die Grösse des hierdurch entstehenden Fehlers zu ermitteln und denselben corrigiren zu können, wurde der Gewichtsverlust, welchen der Salzrückstand bei verschieden langem Glühen erleiden kann, durch einige besondere Versuche ermittelt, welche die nachstehenden Resultate ergeben haben:

1) 1,4798 Grm. Rohzucker No. 33 wurden im Platintiegel über einem Bunsen'schen Brenner bei möglichst schwacher Glühhitze eingeäschert, was in 35 Minuten geschehen war. Der Rückstand wurde sodann wiederholt geglüht und gewogen.

		Verflüchtigung
Gewicht des Rückstands nach dem Einäschern	0,0347 Grm.	
Nach $^1/_4$stündigem weitern Glühen	0,0335 „	0,0012 Grm.
„ „ „ „	0,0325 „	0,0010 „
„ „ „ „	0,0315 „	0,0010 „

2) 3,0090 Grm. desselben Rohzuckers liessen sich in Zeit von 45 Minuten vollständig verbrennen. Die Asche wurde sodann weiter geglüht.

		Verflüchtigung
Gewicht der ursprünglichen Asche	0,0695 Grm.	
Nach $^1/_4$stündigem weitern Glühen	0,0670 „	0,0025 Grm.
„ „ „ „	0,0642 „	0,0028 „
„ „ „ „	0,0615 „	0,0027 „
„ „ „ „	0,0595 „	0,0020 „
„ „ „ „	0,0575 „	0,0020 „
„ „ „ „	0,0530 „	0,0045 „
„ „ „ „	0,0450 „	0,0080 „
„ „ „ „	0,0390 „	0,0060 „

3) 2,946 Grm. Rohzucker (No. 20) hinterliessen:

		Verflüchtigung
Nach dem Einäschern	0,0450 Grm.	
Nach $^5/_4$ Stunden weiterm Glühen	0,0395 „	0,0055 Grm.

Diese Versuche lassen erkennen, dass die Verflüchtigung bei ungefähr gleicher Salzquantität ziemlich genau der Dauer des Glühens proportional ist, und dass dieselbe in um so beträchtlicherem Grade stattfindet, je grösser die Masse des Salzes ist.

Aus den erhaltenen Zahlen liess sich folgende Tabelle über die Verflüchtigung, welche verschiedene Quantitäten der Zuckeraschen beim Glühen erleiden können, aufstellen. Sie ist innerhalb der Werthe gehalten, welche bei den später angeführten Salzbestimmungen der Rohzucker auftraten.

Gewicht des Glüh-Rückstandes	Verflüchtigung beim Glühen in			
	½ Stunde	1 Stunde	1½ Stunde	2 Stunden
0,01 Grm.	0,002 Grm.	0,004 Grm.	0,006 Grm.	0,008 Grm.
0,02 „	0,002 „	0,004 „	0,007 „	0,008 „
0,03 „	0,002 „	0,005 „	0,008 „	0,010 „
0,04 „	0,003 „	0,006 „	0,009 „	0,012 „
0,05 „	0,004 „	0,007 „	0,011 „	0,015 „
0,06 „	0,004 „	0,008 „	0,013 „	0,017 „
0,07 „	0,005 „	0,010 „	0,015 „	0,019 „
0,08 „	0,005 „	0,010 „	0,016 „	0,020 „

Von den zu untersuchenden Rohzuckern wurden stets 2 bis 3 Grm. angewandt, welche 0,02 bis 0,06 Grm. Glührückstand hinterliessen. Indem man die bis zum vollständigen Verbrennen der Kohle nöthige Zeit notirte, konnte man nach der obigen Tabelle den Verlust durch Verflüchtigung wenigstens annähernd corrigiren. Diese Correction ist in manchen Fällen in Folge der geringen Quantität der Aschen gar nicht unbeträchtlich. So hinterliessen beispielsweise 2,7705 Grm. Rohzucker No. 15 nach der Verbrennung 0,0305 Grm. = 1,10 p.C. Rückstand. Da die Dauer der Einäscherung 1 Stunde betragen hatte, so mussten während dieser Zeit ungefähr 5 Mgrm. Salz sich verflüchtigt haben, das corrigirte Gewicht der Asche ist also 0,0355 Grm., entsprechend 1,28 p.C.

Um nun schliesslich aus *corrigirtem Aschengehalt* die Menge

der im Rohzucker vorhandenen *organischen Salze* zu berechnen, waren die *erhaltenen Zahlen einfach zu verdoppeln**).

Diese Rechnung liess sich ohne Bedenken bei sämmtlichen Rohzuckern vornehmen, da die Asche stets fast ganz aus kohlensaurem Kali bestand. Unlösliche unorganische Bestandtheile (Sand), welche das Gewicht des Glührückstands vermehrt hätten, waren nur bei dem Rohzucker No. 27 in bestimmbarer Menge vorhanden. Sie betrug hier 1 p.C. und wurde bei der Berechnung der organischen Salze in Abzug gebracht.

Zur Bestimmung des durch die mögliche Verschiedenheit der Proben entstehenden Fehlers wurde der Zucker No. 5 wiederholt auf seinen Salzgehalt untersucht. Man erhielt:

Versuch	Zur Aschen-Bestimmung angewandte Menge Zucker	Erhaltener Glüh-Rückstand	Glüh-Rückstand in p.C.	Dauer des Glühens Stunden	Verlust durch Verflüchtigung	Corrigirter Glüh-Rückstand	Corrigirter Glüh-Rückstand in p.C.	Organische Salze in p.C.
1.	3,3415	0,0435	1,30	1½	0,009	0,0525	1,57	3,14
2.	2,5327	0,0355	1,40	1	0,005	0,0405	1,60	3,20
3.	3,4830	0,0390	1,12	1½	0,009	0,0480	1,38	2,76
4.	2,5375	0,0300	1,18	1¼	0,007	0,0370	1,46	2,92
		Mittel	1,25				1,50	3,00
Fehler der Probe			± 0,14				± 0,11	0,22 p.C.

Die Resultate der Salzbestimmungen der 33 Rohzucker sind in Tabelle III angegeben.

C. Bestimmung des Wassergehalts der Rohzucker.

Der Gehalt an Wasser ist bei sämmtlichen Rohzuckern durch directes Austrocknen bei einer Temperatur von 55 bis 60° C. bestimmt worden. Es diente hierzu ein Luftbad mit Bunsen'schem Regulator. Gewöhnlich wurden 2 bis 3 Grm. der Zucker angewandt und dieselben, da sie namentlich im getrockneten Zustande äusserst hygroskopische Körper sind, stets zwischen zwei Uhrgläsern gewogen. Wie zwei vor-

*) Wendet man das Scheibler'sche Einäscherungsverfahren mit Schwefelsäure an, so ist das Gewicht des Rückstandes mit 1,54 zu multipliciren.

läufige Versuche gezeigt hatten, war die Entwässerung in Zeit von 2 Stunden vollendet, indem keine weitere Gewichtsverminderung mehr eintrat, doch liess man meistens die Proben längere Zeit (4 bis 5 Stunden) im Luftbade stehen.

Um den Einfluss der möglichen *Ungleichartigkeit* der *angewandten Proben* auf die Wasserbestimmung zu ermitteln, wurde der Rohzucker No. 5 drei verschiedenen Prüfungen unterworfen, welche die Zahlen 2,22 — 2,24 — 2,18 p.C. ergaben. Der Fehler, welchen die Wasserbestimmungen an sich tragen können, kann demnach zu $\pm$ 0,03 p.C. gesetzt werden.

Der Wassergehalt der Rohzucker ist ferner noch auf indirectem Wege ermittelt worden, nämlich durch Bestimmung des specifischen Gewichts der für das Ventzke'sche Sacharimeter dargestellten Normallösung, welche 26,048 Grm. des Zuckers in 100 C.C. enthielt. Es dienten dazu zwei gut übereinstimmende Spindeln vom Mechaniker Geissler in Bonn und Pawlowski in Berlin, deren Theilung die dritte Decimale der Dichte ablesen und die vierte schätzen liess. Dieselben wurden mit Hilfe einer reinen Zuckerlösung von 1,1 spec. Gew. auf ihre Richtigkeit geprüft. Die Correction auf die Normaltemperatur von 17,5° C. entnahm man aus der von Gerlach*) gegebenen Tabelle, und berechnete die sacharometrische Trockensubstanz, resp. den Wassergehalt nach der Tafel von Brunner**).

Vergleicht man diese indirecten Wasserbestimmungen, welche in der Zuckertechnik sehr häufig angewandt werden, mit den directen, so zeigt sich, dass die ersteren in allen Fällen sich zu klein ergaben, und zwar im Mittel um 0,44 p.C. Die Ursache liegt, wie leicht einzusehen, darin, dass die Salze des Rohzuckers, da sie specifisch schwerer als der reine Zucker sind, die Dichte der Ventzke'schen Normallösung etwas zu hoch finden lassen. Um den richtigen Wassergehalt

*) Zeitschr. d. Vereins f. Rübenzucker. Ind. 1861, p. 34. — Stammer's Taschenbuch f. Zuckerfabr. p. 63.

**) Zeitschr. d. Vereins f. Rübenzucker. Ind. 1861, p. 32. — Stammer's Taschenbuch p. 60.

zu finden, hat man demnach bei Rohzucker den durch die Spindel ermittelten Werth um 0,4 p.C. zu vermehren.

Die folgende Tabelle II enthält eine Vergleichung zwischen den directen und indirecten Wasserbestimmungen.

D. Bestimmung der unlöslichen Bestandtheile der Rohzucker.

Die unlöslichen Bestandtheile der Rohzucker bestehen zum Theil aus unorganischen Salzen, ferner Cellulosefasern aus den Rüben, hauptsächlich aber aus Körpern, welche nur zufällig in die Masse gelangt sind, wie Sand, kleinen Holzsplittern u. s. w. Die Gesammtmenge dieser Stoffe war in den untersuchten Zuckern stets nur eine ausserordentlich kleine, sie schwankte, wie die nachfolgenden Bestimmungen zeigen, zwischen 0,019 bis 0,035 p.C. Es erschien daher überflüssig, bei jedem einzelnen Zucker die Qualität dieser Stoffe zu ermitteln, besonders da zu den Versuchen grosse Mengen Materials in Arbeit genommen werden mussten und die Filtrationen eine sehr lange Zeit in Anspruch nahmen. Behufs der Rendements-Berechnungen war es vollkommen hinreichend, die Durchschnittsquantität der unlöslichen Stoffe in den 6 verschiedenen Classen der Rohzucker, welche mit den Nummern 15, 14, 13, 12, 11, 9 des holländischen Standards bezeichnet sind, zu ermitteln, und schliesslich noch eine Gesammtdurchschnitts-Bestimmung auszuführen. Zu diesem Zwecke wurden die Zucker jeder Classe genau in dem nämlichen Gewichtsverhältniss mit einander gemengt, in welchem sie in die Fabrikation eingingen, und auf dieselbe Weise eine Gesammtmischung aller Zucker hergestellt. Von jeder der so bereiteten Mischungen wog man sodann eine bestimmte Quantität (300 bis 400 Grm.) ab, behandelte mit Wasser und sammelte die unlöslichen Stoffe auf einem kleinen, zuvor bei 100° getrockneten und gewogenen Filter. Diese Operation ist nur ausführbar, wenn die Zuckerlösungen sehr stark verdünnt werden; es wurden dieselben auf ein Volum von ungefähr 10 Litern gebracht und die Flüssigkeit aus Glasballons mittelst selbstthätiger Nachgiess-Vorrichtungen auf die Filter fliessen gelassen *). Das kürzer erscheinende Verfahren, die

*) Die Trichter waren mit Piccard'scher Ansatzröhre versehen.

Tabelle II.

Nummer des Rohzuckers	Wassergehalt durch Austrocknen bestimmt in p.C.	Spec. Gew. der Ventzke'schen Lösung bei 17,5°	Wassergehalt aus dem spec. Gew. berechnet in p.C.	Differenz zwischen der directen und indirecten Wasser-bestimmung
1.	2,01	1,0986	1,43	0,58
2.	2,33	1,0983	1,74	0,59
3.	2,46	1,0978	2,24	0,22
4.	3,27	1,0975	2,55	0,72
5.	2,22	1,0980	2,04	0,18
6.	3,35	1,0971	2,95	0,40
7.	2,76	1,0975	2,55	0,21
8.	2,82	1,0980	2,04	0,78
9.	2,57	1,0977	2,35	0,22
10.	3,04	1,0978	2,24	0,80
11.	2,93	1,0973	2,75	0,18
12.	2,33	1,0983	1,74	0,59
13.	3,53	1,0968	3,25	0,28
14.	3,12	1,0975	2,55	0,57
15.	2,80	1,0977	2,35	0,45
16.	2,61	1,0980	2,04	0,57
17.	2,69	1,0976	2,45	0,24
18.	2,25	1,0984	1,64	0,61
19.	2,86	1,0974	2,65	0,21
20.	3,11	1,0973	2,75	0,36
21.	2,69	1,0979	2,14	0,55
22.	2,99	1,0975	2,55	0,44
23.	4,31	1,0962	3,85	0,46
24.	2,82	1,0975	2,55	0,27
25.	3,51	1,0968	3,25	0,26
26.	3,66	1,0968	3,25	0,41
27.	2,47	1,0982	1,84	0,63
28.	2,60	1,0978	2,24	0,36
29.	3,69	1,0964	3,65	0,04
30.	3,35	1,0973	2,75	0,60
31.	3,81	1,0967	3,35	0,46
32.	3,04	1,0975	2,55	0,49
33.	4,05	1,0967	3,35	0,70

unlöslichen Stoffe durch Decantiren zu sammeln, war der schwimmenden Cellulosefasern wegen nicht anwendbar.

Schliesslich wurde mit reinem Wasser ausgesüsst, die Filter bei 100° getrocknet und in geschlossenen Glasröhren gewogen. Die Resultate dieser Bestimmungen waren folgende:

Classe der Rohzucker nach dem holländischen Standard	Angewandte Menge der Zucker-Mischung	Erhaltene Menge unlöslicher Bestandtheile	Unlösliche Bestandtheile in p.C.
15	316,0 Grm.	0,0606 Grm.	0,0192
14	493,6 „	0,0775 „	0,0157
13	453,0 „	0,0938 „	0,0207
12	398,4 „	0,1025 „	0,0257
11	468,0 „	0,1665 „	0,0356
9	420,0 „	0,1475 „	0,0351
Gesammt-Mischung aller Zucker	1000,0 „	0,2380 „	0,0238

Die Durchschnittsmenge der unlöslichen Bestandtheile, berechnet aus den erhaltenen Zahlen für die einzelnen Rohzuckerclassen nach dem Verhältniss, in welchem sie in der Gesammtmischung vorhanden waren, beträgt 0,0227, welche Zahl mit der durch den Versuch gefundenen Durchschnittsmenge 0,0238 nahe übereinstimmt.

Die Ursache, wesshalb die Zucker der eilften Gruppe mehr unlösliche Stoffe ergaben, als die sonst tiefer stehenden der neunten, liegt in dem schon früher bemerkten starken Sandgehalt des dieser Gruppe zuertheilten Zuckers No. 27.

Die folgende Tabelle III enthält endlich die Gesammt-Zusammensetzung aller Rohzucker. Zu den nicht ermittelten Stoffen, welche die Ergänzung zu 100 bilden, gehört der Invertzucker, die unlöslichen Bestandtheile, die Farbstoffe, Asparaginsäure und wahrscheinlich noch einige bis jetzt nicht näher nachgewiesene organische Substanzen. Die Summe dieser Körper ist, wie die Tabelle zeigt, stets nur eine sehr kleine, sie steigt selten über 2 p.C.

II. Analyse der Farine.

Zur Untersuchung der zwei Farinsorten, welche bei der Raffinirung sich ergeben hatten, wurden, da sie ganz die nämlichen Bestandtheile enthielten wie die Rohzucker, die

Tabelle III.

Nummer des Rohzuckers	Gattung des Zuckers	Rohrzucker p.C.	Organische Stoffe p.C.	Wasser p.C.	Nicht ermittelte Stoffe p.C.	Die Rohzucker sind fabricirt in den Monaten
1.	hellblondes gem. Prod.	95,0	1,6	2,0	1,4	Decbr. 65
2.	blondes gem. Prod.	93,0	2,0	2,3	2,7	Novbr. 65
3.	halbweisses 1stes Prod.	94,3	2,3	2,5	0,9	Decbr. 65
4.	blondes gem. Prod.	93,5	2,4	3,3	0,8	Januar 66
5.	blondes gem. Prod.	94,4	3,1	2,2	0,3	Februar 66
6.	halbweisses 1stes Prod.	93,1	2,3	3,4	1,2	Decbr. 65
7.	hellblondes 1stes Prod.	92,0	3,7	2,8	1,5	Oktober 65
8.	blondes gem. Prod.	93,5	3,0	2,8	0,7	do.
9.	hellblondes gem. Prod.	93,5	2,0	2,6	1,9	Decbr. 65
10.	hellblondes 1stes Prod.	92,0	3,3	3,0	1,7	Novbr. 65
11.	hellblondes 1stes Prod.	93,1	3,0	2,9	1,0	do.
12.	hellgelbes gem. Prod.	94,0	3,0	2,3	0,7	Decbr. 65
13.	blondes gem. Prod.	92,0	2,4	3,5	2,1	Januar 66
14.	hellgelbes gem. Prod.	92,0	3,2	3,1	1,7	März 66
15.	hellgelbes 1stes Prod.	93,7	2,6	2,8	0,9	Januar 66
16.	gelbliches gem. Prod.	91,8	2,9	2,6	2,7	Novbr. 65
17.	gelbes gem. Prod.	93,0	3,5	2,7	0,8	Februar 66
18.	gelbes gem. Prod.	93,4	2,9	2,3	1,4	März 66
19.	gelbes gem. Prod.	93,0	2,3	2,9	1,6	Novbr. 65
20.	gelbliches gem. Prod.	93,0	3,7	3,1	0,2	Februar 66
21.	gelbes gem. Prod.	93,0	3,3	2,7	1,0	Novbr. 65
22.	blondes gem. Prod.	91,6	3,0	3,0	2,4	Februar 66
23.	gelbes gem. Prod.	90,7	4,6	4,3	0,4	Oktober 65
24.	gelbes gem. Prod.	93,8	2,1	2,8	1,3	März 66
25.	gelbes gem. Prod.	92,5	2,4	3,5	1,6	do.
26.	ord. gelb. gem. Prod.	90,0	4,3	3,7	2,0	Januar 66
27.	gelbbraunes Nachprod.	91,3	5,1	2,5	1,1	März 66
28.	gelbes 1stes Prod.	92,4	3,5	2,6	1,5	do.
29.	gelbes gem. Prod.	89,5	4,0	3,7	2,8	Januar 66
30.	hellgelbes 1stes Prod.	92,0	2,8	3,4	1,8	Februar 66
31.	ord. gelb. gem. Prod.	89,6	4,3	3,8	2,3	März 66
32.	bräunliches Nachprod.	89,0	6,3	3,0	1,7	do.
33.	Nachproduct	87,0	6,2	4,1	2,7	März 66

bei diesen angegebenen Methoden benutzt. Es ergab sich folgende Zusammensetzung:

Farin No.	Rohrzucker	Salze	Wasser	Nicht ermittelte Stoffe
1.	90,5	7,2	2,0	0,3
2.	89,4	8,3	2,1	0,2

III. Analyse der Syrupe.

Die Untersuchung der 6 Syrupe, mit welchen die Raffinirungs-Arbeiten abgeschlossen wurden, haben nachstehende Resultate geliefert.

A. Zuckerbestimmungen.

Dieselben wurden zunächst durch Polarisation vorgenommen und gaben: *)

Syrup No.	Sacharimeter von Ventzke (Landolt)	Soleil'sches Sacharimeter (Landolt) direct	Soleil'sches Sacharimeter (Landolt) invertirt	Soleil'sches Sacharimeter (Lotman u. Landolt) direct	Angenommener Mittelwerth
1.	59,2	59,5		59,0	59,2
2.	58,5	59,2		58,8	58,8
3.	57,0	56,8	54,5	56,8	56,8
4.	55,7	55,6	55,9	55,8	55,7
5.	58,1	57,6	55,2	58,0	58,0
6.	52,1	51,6	49,8	51,5	51,6

Die Polarisation kann indess bei Syrupen und Melassen den Rohrzuckergehalt nur annähernd richtig ergeben, da in diesen Producten eine nicht unbeträchtliche Menge anderer optisch activer Substanzen vorhanden ist, wie namentlich Invertzucker, Asparaginsäure, organische Salze u. s. w. Die Summe dieser störenden Stoffe zeigt Linksdrehung und lässt daher den Rohrzuckergehalt zu klein finden. Noch unzuverlässigere Resultate giebt hierbei die Inversion, da durch die Behandlung mit Salzsäure die Säuren der organischen Salze in Freiheit gesetzt werden, welche zum Theil nach rechts, zum Theil nach links drehen. Da alle diese Stoffe aus einer

*) Der starken Färbung wegen, welche die Lösungen auch nach dem Klären mit Bleiessig besassen, war es erforderlich, denselben den halben Normalgehalt zu geben. Behufs der Inversion wurde noch durch Filtriren über Knochenkohle entfärbt.

alkalischen Kupferlösung beim Erwärmen kein Kupferoxydul ausscheiden, so ist demnach die Zuckerbestimmung durch Titrirung bei den Syrupen entschieden vorzuziehen. Sollten dieselben, was immerhin nicht ganz unmöglich wäre, noch kleine Quantitäten organischer Stoffe enthalten, welche ebenfalls auf die Kupferlösung reducirend einwirken, so würde hierdurch der Gehalt an Invertzucker etwas zu gross und demzufolge der Rohrzuckergehalt zu klein ausfallen. Man kann also den letztern durch das Titrirverfahren auf keinen Fall zu hoch finden.

Die folgenden Titrirungen der Syrupe wurden mit Hilfe der Fehling'schen Flüssigkeit auf die früher angegebene Weise ausgeführt, indem man zunächst die dargestellte zuckerhaltige Lösung direct, und hierauf nach vorgenommener Inversion titrirte. Der erste Versuch gab den Gehalt an Invertzucker, der zweite liess hierauf den Rohrzucker berechnen.

Syrup No.	Directe Titrirung			Titrirung nach der Inversion		
	Syrup in 100 C.C. Lösung	Für 10 C.C. Fehling'sche Lösung verbrauchte Zuckerlösung	Invert-Zuckergehalt in p.C.	Syrup in 100 C.C. Lösung	Verbrauchte Zuckerlösung für 10 C.C. Fehling'scher Flüssigkeit	Rohrzuckergehalt in p.C.
1.	49,6820	5,4 C.C.	1,86	0,4763	15,7 C.C.	61,75
2.	40,8480	6,5 „	1,88	0,5170	14,5 „	61,58
3.	38,3905	6,4 „	2,03	0,4864	16,0 „	59,11
4.	30,5975	7,5 „	2,18	0,5498	14,3 „	58,35
5.	27,6085	8,6 „	2,11	0,6699	11,4 „	60,19
6.	28,1170	11,05 „	1,61	0,3600	23,6 „	54,36

Die angegebene für 10 C.C. Fehling'scher Lösung verbrauchte Anzahl C.C. Zuckerlösung ist stets das Mittel von 3 bis 4 gut übereinstimmenden Versuchen.

Die nachstehende Tabelle enthält eine Vergleichung der durch die Titrirung erhaltenen Zuckermengen mit den mittelst Polarisation gefundenen. Da die ersteren entschieden als die richtigern zu betrachten sind, so ergiebt sich demnach, dass die Polarisation bei Syrupen beträchtlich zu niedrige Resultate liefern kann. Die Differenz beträgt wie ersichtlich stets ungefähr 2,5 p.C.

Syrup No.	Rohrzuckergehalt Titrirung	Polarisation	Differenz
1.	61,8 p.C.	59,2 p.C.	2,6
2.	61,6 „	58,8 „	2,8
3.	59,1 „	56,8 „	2,3
4.	58,4 „	55,7 „	2,7
5.	60,2 „	58,0 „	2,2
6.	54,4 „	51,6 „	2,8

B. Salzbestimmungen.

Behufs derselben wurde der Syrup in einer Platinschale verkohlt, der Rückstand wiederholt mit heissem Wasser ausgezogen, und die filtrirte Lösung, nachdem die zurückgebliebene Kohle zunächst im Platintiegel verbrannt worden war, in demselben abgedampft. Da hierbei die Masse nur ganz kurze Zeit in Glühhitze sich befand, so war keine Verflüchtigung des Salzrückstandes zu befürchten. Durch Verdoppelung der erhaltenen Aschenmenge wurde, wie früher angegeben, der Gehalt an organischen Salzen berechnet.

Syrup No.	Angewandte Substanz (Gramm)	Erhaltener Glüh-Rückstand (Gramm)	Glüh-Rückstand in p.C.	Organische Salze p.C.
1.	4,2260	0,3990	9,44	18,88
2.	6,0180	0,6025	10,01	20,02
3.	5,6600	0,5920	10,46	20,92
4.	6,1935	0,6325	10,21	20,42
5.	6,2710	0,6200	9,89	19,78
6.	7,9400	0,7915	9,97	19,94

C. Wasserbestimmungen.

Die genaue Wasserbestimmung der Syrupe wurde vorgenommen durch vollständige Austrocknung derselben. Diese Operation ist indess mit vielen Schwierigkeiten verknüpft, da die zähen Massen beim Erwärmen nur äusserst schwer ihr Wasser verlieren. Es ist dabei durchaus nöthig, die Syrupe mit einer grössern Menge reinen Quarzsandes oder grob zerstossenen Glases zu mischen, um starke Vertheilung der Substanz zu bewirken. Erwärmt man im Luftbade, so dauert es, auch wenn die Temperatur constant einige Grade über 100°

gehalten wird, wochenlang, bis keine weitere Gewichtsverminderung der Masse mehr eintritt. Um die Operation zu beschleunigen, wurde ein trockner Luftstrom über die in einem Rohre befindliche Substanz geleitet, indess hatten zwei nach diesem Verfahren angestellte Versuche keinen befriedigenden Erfolg. Man ging daher schliesslich zur Anwendung des luftverdünnten Raumes über, und es wurde zu diesem Zwecke ein besonderer Apparat construirt. Derselbe besteht aus einem horizontal liegenden Cylinder von Kupferblech, durch welchen der Länge nach concentrisch eine weite Messingröhre durchgeführt ist, deren Enden auf beiden Seiten etwas vorstehen. Das eine Ende dieses innern Cylinders ist geschlossen, das andere offen, jedoch mit einem starken abgeschliffenen Rande versehen, auf welchen eine Eisenplatte aufgelegt und mit Hilfe eines Bügels fest angeschraubt werden kann. Durch einen dazwischen gelegten Kautschukring wird ein luftdichter Verschluss hergestellt. Der Zwischenraum der beiden Cylinder wird mit Wasser gefüllt und dient als Dampfkessel. In die innere Röhre werden die zu trocknenden Substanzen eingeschoben und zugleich ein längliches Gefäss, welches mit wasseranziehenden Stoffen gefüllt ist. An den beiden vorstehenden Enden derselben sind Hähne angebracht, von welchen der eine mit der Luftpumpe in Verbindung steht, der andere zu einem Manometer führt. Der äussere Cylinder hat 10 Zoll Länge und 8 Zoll Durchmesser, der innere 11 Zoll Länge und 4 Zoll Durchmesser. Der Apparat liegt auf einem kleinen Ofen von Eisenblech und wird durch einen Bunsen'schen Brenner geheizt.

Von den Syrupen wurden 1 bis 2 Grm. zwischen zwei Uhrgläsern abgewogen, in welchen sich grob zerstossenes Glas befand, und hierauf durch Beifügen einiger Tropfen Wasser die Aufsaugung und gleichförmige Zertheilung der Masse bewirkt. Man führte dann die Uhrgläser in den Trockenraum ein, welcher zuvor mit geschmolzenem Chlorcalcium beschickt worden war, und stellte die Luftverdünnung bis auf ungefähr 1 Zoll Quecksilberdruck her. Das Wasser im Dampfkessel wurde unter gewöhnlichem Atmosphärendruck kochen gelassen.

Während in diesem Apparate die Entwässerung anderer Substanzen sehr rasch von statten ging, bedurften dagegen die Syrupe immer noch einer sehr lange andauernden Behandlung. Wenn dieselben den Wassergehalt grösstentheils abgegeben hatten, wurde an Stelle des Chlorcalciums wasserfreie Phosphorsäure in den Trockenraum eingeführt und das Erwärmen so lange fortgesetzt, bis von Zeit zu Zeit ausgeführte Wägungen keinen weitern Gewichtsverlust mehr anzeigten. Bei den Wägungen war es nöthig, die Uhrgläser sorgfältig bedeckt zu halten, da die ausgetrockneten Syrupe äusserst hygroskopische Körper sind. Die Wasserbestimmungen der 6 Syrupe sind mit einem Male ausgeführt worden; die Zeit, welche zur vollständigen Austrocknung nöthig war, betrug 4 Tage.

Es ergaben sich folgende Zahlen.

Syrup No.	Angewandte Substanz	Gewichtsverlust beim Trocknen	Wassergehalt in p.C.
1.	1,3165 Grm.	0,1875 Grm.	14,24
2.	1,1740 „	0,1720 „	14,65
3.	1,6896 „	0,2513 „	14,87
4.	1,4322 „	0,2557 „	17,85
5.	1,8735 „	0,3045 „	16,25
6.	1,5928 „	0,3345 „	21,00

Ausser diesen genauen Wasserbestimmungen sind ferner noch welche mit Hilfe der Spindel ausgeführt worden, und zwar nach der schon früher angegebenen Methode durch Auflösen von 26,048 Grm. des Syrups zu 100 C.C. Flüssigkeit und Bestimmung des specifischen Gewichts dieser letztern.

Wenn indess dieses Verfahren schon bei den Rohzuckern beträchtlich zu niedrige Werthe giebt, so muss das in noch höherem Grade bei den Syrupen der Fall sein, da hier der Gehalt an Salzen und anderen Stoffen, welcher die Störung bewirkt, noch viel grösser ist. Die nachstehenden Versuche zeigen, dass in der That das Araeometer den Wassergehalt der Syrupe um ungefähr 4 p.C. niedriger ergab, als die directen Trocknungsversuche.

Syrup No.	Spec. Gew. der Lösung bei 17,5°	Entsprechender Wassergehalt des Syrups p.C.	Wassergehalt durch Trocknen bestimmt p.C.	Differenz
1.	1,0890	11,1	14,2	3,1
2.	1,0896	10,5	14,7	4,2
3.	1,0894	10,7	14,9	4,2
4.	1,0864	13,7	17,9	4,2
5.	1,0879	12,2	16,3	4,1
6.	1,0835	16,6	21,0	4,4

Die Gesammtzusammensetzung der Syrupe ist endlich in 100 Gewth.:

Syrup No.	Rohrzucker	Invertzucker	Salze	Wasser	Nicht ermittelte Stoffe
1.	61,8	1,9	18,9	14,2	3,2
2.	61,6	1,9	20,0	14,7	1,8
3.	59,1	2,0	20,9	14,9	3,1
4.	58,4	2,2	20,4	17,9	1,1
5.	60,2	2,1	19,8	16,3	1,6
6.	54,4	1,6	19,9	21,0	3,1

II.

Ueber die Hydrokaffeesäure und die Hydroparacumarsäure.

Von

H. Hlasiwetz.

(Im Ausz. a. d. Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. zu Wien. März 1867. Vorläufige Notiz: dies. Journ. **100**, 445.)

Ich habe kürzlich gezeigt, dass die, aus der Kaffeegerbsäure abscheidbare Kaffeesäure mit der Zimmtsäure, Cumarsäure und Paracumarsäure einer Reihe angehört, in der der Sauerstoff von Glied zu Glied um ein Atom steigt.

Die Zimmtsäure nun hat Erlenmeyer in eine Hydrozimmtsäure (Homotoluylsäure) *), die Cumarsäure Zwenger in eine Hydrocumarsäure (Melilotsäure) **), verwandelt,

*) Ann. d. Chem. **137**, 327.

) Dies. Journ. **90, 170.

Säuren, welche sich von den ersteren durch $+ H_2$ unterscheiden.

Es war mir darum von Interesse, zu erfahren, ob die Kaffeesäure und die Paracumarsäure ebenso leicht wie die beiden genannten in Hydrosäuren überführt werden können.

Der Versuch hat gezeigt, dass das der Fall ist.

Hydrokaffeesäure.

Erhält man Kaffeesäure mit Wasser und einer angemessenen Menge Natriumamalgam in einem Kolben, der mit einem Kühlapparat verbunden ist, nur $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunden lang im schwachen Sieden, so ist die Bildung der Hydrokaffeesäure vollendet. Die anfangs dunkelgelbe Flüssigkeit ist dann fast farblos geworden, ist aber bei dem freien Alkali, was sie enthält, so empfindlich für den Sauerstoffzutritt, dass man sie absättigen muss, ohne den Kolben zu öffnen. Man lässt zu dem Ende durch das Kühlrohr verdünnte Schwefelsäure zufliessen, und giesst die angesäuerte Lösung schnell in eine Schale vom Quecksilber ab.

Nach dem Erkalten zieht man die neue Säure mit Aether aus. Man verjagt den Aether, nimmt den syrupösen Rückstand in Wasser auf und lässt durch langsames Verdunsten krystallisiren.

Bei der Leichtlöslichkeit der Hydrokaffeesäure dauert es mehrere Tage, bis die grösste Menge diese Form angenommen hat. Die Krystalle sind dem rhombischen Systeme angehörig, oft sehr schön ausgebildet, völlig farblos, von schwach saurem Geschmack, entschieden saurer Reaction, und ohne Gehalt an Krystallwasser.

Ihre wässerige Lösung reducirt die Trommer'sche Kupferflüssigkeit und Silbersalpeter mit Leichtigkeit.

Sie wird von Bleizucker weiss gefällt, und von Eisenchlorid intensiv grün gefärbt. Diese grüne Färbung wird auf Zusatz von Soda dunkel kirschroth.

Mit einem Alkali versetzt und der Luft dargeboten, wird die Lösung der Hydrokaffeesäure schwach röthlich oder bräunlich. Wird sie hierbei grün, so ist die Säure nicht rein, muss noch einige Male umkrystallisirt, und von den Mutter-

laugen gut abgespült werden. Bromwasser färbt sie braunroth, ohne etwas auszuscheiden. Dampft man ein, so hinterbleibt ein, in Wasser unlöslicher dunkelbrauner harzartiger Rückstand, der nicht krystallisirt erhalten werden konnte.

Die Analysen der Hydrokaffeesäure ergaben die Formel:

$$C_9H_{10}O_4.$$

Die Säure scheint nur amorphe Salze zu geben. Mit kohlensaurem Baryum oder Calcium abgesättigte Lösungen färben sich an der Luft dunkler und trocknen gummiartig ein. Ich habe daher, um eine Zersetzung zu vermeiden, die concentrirten Laugen mit Alkohol gefällt, die weissen Niederschläge abgepresst und getrocknet. Sie sind von erdigem Ansehen und werden beim Reiben sehr elektrisch.

Verdünnte Lösungen derselben mit Eisenchlorid zusammengebracht, färben sich dunkelblau; bei einem Ueberschuss des Chlorids grün. Salpetersaures Silber wird sofort schwarz, pulvrig reducirt. Ebenso scheidet sich auf Zusatz von essigsaurem Kupfer fast momentan rothes Kupferoxydul aus.

Baryumsalz. 0,332 Grm. bei 130° getrocknet gaben 0,152 Grm. schwefelsaures Baryum.

Calciumsalz. 0,260 Grm. bei 130° getrocknet gaben 0,089 Grm. schwefelsaures Calcium.

	$C_9H_9CaO_4$	Gef.		$C_9H_9BaO_4$ *)	Gef.
Ca	9,9	10,0	Ba	27,5	27,7

Bleisalz. Der weisse Niederschlag, den Bleizuckerlösung in einer Hydrokaffeesäurelösung hervorbringt, trocknet zu grünlichen Stücken ein, giebt zerrieben ein grau-grünliches Pulver, und entspricht bei 130° getrocknet der Formel

$$C_9H_7Pb_3O_4$$ **).

Die Hydrokaffeesäure hat demnach dieselbe empirische Formel wie die Umbellsäure ***).

Mit ihr zugleich bildet sich bei der Reaction zwischen Natriumamalgam und Kaffeesäure constant eine kleine Menge eines Körpers den ich im reinen Zustande noch nicht dar-

*) Ca = 20; Ba = 68,5.

**) Pb = 103.

***) Dies. Journ. 99, 227.

stellen konnte, der sich in den letzten Mutterlaugen ansammelt, die sehr gefärbt sind und nicht mehr krystallisiren.

Er ist ausgezeichnet durch die Eigenschaft seiner selbst sehr verdünnten Lösung, prächtig grasgrün zu werden, wenn man sie mit einer Spur freien Alkalis versetzt.

Diese Eigenschaft theilt er mit einer Verbindung, die sich neben Protocatechusäure bildet, wenn man Guajakharz mit Kalihydrat oxydirt. In der betreffenden Abhandlung *) ist für sie unter andern die Formel $C_9H_{10}O_3$ als möglich angeführt, die an eine Beziehung zur Kaffeesäure $C_9H_8O_4$ und Hydrokaffeesäure $C_9H_{10}O_4$ denken liesse.

Ohne Zweifel ist sie die Protocatechusäure liefernde Substanz des Guajakharzes. Vielleicht kann ich später hierüber Genaueres mittheilen.

Bei dieser Gelegenheit will ich noch angeben, wie man sich grössere Mengen *Kaffeesäure* mit Leichtigkeit darstellen kann.

Herr H. Trommsdorff in Erfurt bereitet ein *Extract. Coffeae alc.* und verzeichnet es in seiner Preisliste mit 5 Thlr. 10 Sgr. das Pfund.

Dasselbe ist das beste Material für die Gewinnung der Kaffeesäure und überhebt aller umständlichen Vorarbeiten.

Ich nehme 50 Grm. dieses steifen Extracts, löse es in 100 bis 120 C.C. warmen Wassers, füge 50 Grm. festes Aetzkali hinzu und lasse in einem geräumigen Kolben, der mit einem Kühlapparat versehen ist, eine Stunde lang kochen. Dann wird der Inhalt in eine Schale geleert, mit etwa 200 C.C. Wasser nachgespült, mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt, filtrirt und mit Aether dreimal ausgeschüttelt.

Die nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibende Kaffeesäure wird in siedendem Wasser gelöst und mit Thierkohle behandelt.

50 Grm. Kaffee-Extract gaben mir 6 — 7 Grm. reiner Kaffeesäure.

---

*) Ann. d. Chem. **130**, 353 u. dies. Journ. **97**, 129 resp. 149.

Hydroparacumarsäure.

Mit einer, von der Untersuchung der Paracumarsäure *) erübrigten Quantität Substanz hat Herr Malin den im Vorstehenden beschriebenen mit der Kaffeesäure ausgeführten Versuch wiederholt.

Bei der Isomerie der Paracumarsäure mit der Cumarsäure war zu erwarten, dass man hierbei eine der Hydrocumarsäure (Melilotsäure) Zwenger's isomere Säure erhalten werde.

Nach $^3/_4$stündigem Kochen einer Lösung der Paracumarsäure mit Natriumamalgam war die Bildung der neuen Verbindung erfolgt, und Aether entzog sie der mit verdünnter Schwefelsäure abgesättigten Flüssigkeit nach zweimaligem Ausschütteln vollkommen.

Nach dem Abdestilliren des Aethers, Auflösen des syrupartigen Rückstands in heissem Wasser und Verjagen der letzten Aethermengen krystallisirte sie sehr bald in schönen, wohlausgebildeten kleinen Krystallen des monoklinoëdrischen Systems.

Sie verliert bei 100° nichts an Gewicht, und schmilzt bei 125°.

0,3271 Grm. Substanz gaben 0,7793 Grm. Kohlensäure und 0,1791 Grm. Wasser.

	$C_9H_{10}O_3$	Gef.
C	65,1	65,0
H	6,0	6,1

Die Hydroparacumarsäure löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether. Die Lösung wird nicht gefällt von essigsaurem Blei, schwefelsaurem Kupfer, Quecksilberchlorid; kaum verändert durch Eisenchlorid.

Salpetersaures Quecksilberoxydul giebt einen weissen Niederschlag. Alkalische Kupferlösung wird beim Kochen reducirt.

Mit Bromwasser entsteht eine milchige Trübung, weiterhin eine harzige Ausscheidung einer Bromverbindung. Eine Lösung der Säure in Ammoniak giebt beim freiwilligen Ver-

*) Dies. Journ. 97, 150.

dunsten strahlige Krystalle eines Ammoniumsalzes. Die Lösung desselben bleibt unverändert auf Zusatz von Chlorbaryum, Chlorcalcium, schwefelsaurem Kupfer. Salpetersaures Silber bringt darin einen amorphen Niederschlag hervor, der sich am Lichte etwas färbt.

0,3706 lufttrockener Substanz verloren bei 100° 0,0227 Grm. Wasser.

0,3479 Grm. trockener Substanz gaben 0,1456 Grm. Silber.

	$C_9H_9AgO_3$	Gef.
Ag	39,6	39,0

	Ber.	Gef.
$C_9H_9AgO_3$	—	—
H_2O	6,2	6,1

Die Hydroparacumarsäure ist das dritte Glied einer Gruppe isomerer Säuren, in welche noch die Melilotsäure und die Phloretinsäure gehören.

III.

Ueber das Vorkommen des Trimethylamins im Weine.

Von

Dr. Ernest Ludwig.

(Sitzungsber. d. Wien. Akad. Bd. **56.** 1867.)

Herr Prof. Brücke machte der mathem.-naturw. Classe d. kais. Akad. d. Wissensch. die Mittheilung, dass er durch Metawolframsäure aus dem weissen österreichischen Landweine einen Niederschlag abgeschieden habe, welcher beim Zerlegen mit kohlensaurem Natron an Alkoholäther eine Substanz abgiebt, die beim Verdampfen des Lösungsmittels zurückbleibt, intensiv bitter schmeckt und beim Glühen mit Natronkalk einen flüchtigen Körper von stark alkalischer Reaction liefert, der durch Metawolframsäure, Phosphormolybdänsäure und das Nessler'sche Reagens gefällt wird, somit die Reactionen einer flüchtigen organischen Base zeigt.

Auf Anregung des Herrn Prof. Brücke übernahm ich es, die Untersuchung weiter zu führen.

Durch die zur Abscheidung von Basen allgemein gebräuchlichen Methoden zeigte sich zunächst, dass in dem

Weine eine flüchtige, brennbare Base enthalten sei, deren Untersuchung ich vorerst vornahm.

Um eine grössere Menge der flüchtigen Base zu gewinnen, wurde auf folgende Art vorgegangen:

Der vom Alkohol durch Destillation befreite Wein wurde mit ausgekochter Natronlauge vorsichtig destillirt, so lange das Destillat noch alkalisch reagirte; dieses wurde mit Schwefelsäure neutralisirt und im Wasserbade zur Trockne verdampft, wobei eine farblose Salzmasse zurückblieb, welche beträchtliche Mengen von schwefelsaurem Ammoniak enthielt; die schwefelsauren Salze wurden mit absolutem Alkohol ausgezogen, wobei das schwefelsaure Ammoniak als unlöslich zurückbleibt. Die alkoholische Lösung wurde verdampft, der Rückstand mit reiner Natronlauge destillirt und das Destillat mit Salzsäure neutralisirt, um die salzsaure Verbindung der Base herzustellen, die Lösung derselben wurde concentrirt, mit Platinchlorid versetzt und unter dem Recipienten der Luftpumpe langsam verdampft, wobei prächtige orangefarbene Oktaëder von dem Platindoppelsalze der Base erhalten wurden.

Die Krystalle wurden von der Mutterlauge sorgfältig getrennt, umkrystallisirt und als Grundlage für die weiteren Untersuchungen verwendet; sie liefern mit Kalihydrat und etwas Wasser in einem Röhrchen zusammengebracht ein farbloses Gas von alkalischer Reaction, welches ferner den eigenthümlichen Geruch des Trimethylamins (Häringsgeruch) besitzt und an der Mündung des Röhrchens entzündet mit leuchtender Flamme brennt.

Die Analyse des Platindoppelsalzes wurde auf die Bestimmung des Platins, Kohlenstoffs, Wasserstoffs und des Stickstoffs ausgedehnt.

Das Platin wurde durch vorsichtiges Glühen als Rückstand erhalten, die Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs wurde durch Verbrennen mit chromsaurem Blei ausgeführt, wobei in dem vorderen Theile der Verbrennungsröhre ein Pfropf von metallischem Kupfer vorgelegt war.

Die Bestimmung des Stickstoffs geschah nach der Methode von Varrentrapp-Will in der Form von Platin.

Die Resultate der Analysen sind folgende:

I. 0,1925 Grm. Substanz hinterliessen beim Glühen 0,0705 Grm. Platin.

II. 0,1135 Grm. Substanz hinterliessen 0,0421 Grm. Platin.

III. 0,463 Grm. Substanz hinterliessen 0,172 Grm. Platin.

IV. 0,415 Grm. Substanz gaben beim Verbrennen mit chromsaurem Blei 0,201 Grm. Kohlensäure und 0,1475 Grm. Wasser.

V. 0,3865 Grm. Substanz gaben bei der Stickstoffbestimmung 0,1399 Grm. Platin.

Diese Daten führen dahin, dass die in dem Weine enthaltene flüchtige Base Trimethylamin ist.

Vergleicht man die theoretischen Werthe des Platindoppelsalzes vom Trimethylamin mit den bei der Analyse erhaltenen, so ergiebt sich die folgende Zusammenstellung:

		Theorie	Gef.				
			I.	II.	III.	IV.	V.
C_3	36	13,57	—	—	—	13,2	—
H_{10}	10	3,77	—	—	—	3,95	—
N	14	5,27	—	—	—	—	5,12
Pt	98,94	37,29	36,62	37,09	37,15	—	—
Cl_3	106,38	40,10	—	—	—	—	—
	265,32	100,10					

Wenngleich die Mengen des Trimethylamins, welche im Weine enthalten, nur geringe sind, so dürfte es doch einen constanten Bestandtheil ausmachen; zu meinen Versuchen verwendete ich drei Weinsorten: die erste unter dem Namen Markersdorfer Wein aus der Handlung des Hrn. A. Schneider hier bezogen, eine zweite Sorte aus Klosterneuburg, welche mir Herr Baron v. Babo, Director der dortigen Weinbauschule gütigst besorgte und endlich eine Sorte Ungarwein aus Arad unter dem Namen Magyarater bezogen.

Das Vorkommen des Trimethylamins im Weine dürfte sich wohl vom Gährungsprocesse herleiten lassen, da Alexander Müller*) gezeigt hat, dass bei der Fäulniss der Hefe neben anderen Producten auch Trimethylamin auftritt.

Nach den Eingangs erwähnten Versuchen des Herrn

*) Dies. Journ. 70, 65—68.

Prof. Brücke wäre ausser dem fertig gebildeten Trimethylamin im Weine noch der Körper näher zu erforschen, welcher durch Metawolframsäure gefällt wird, und durch Glühen mit Natronkalk eine flüchtige Base giebt; ich behalte mir vor, die Untersuchung des Weines in dieser Richtung fortzusetzen.

IV.

Dialytische Lösung von Caseïn und Amylum.

Von

Prof. A. Müller in Stockholm.

I. Caseïn.

Im Laufe meiner Untersuchungen auf dem Gebiete der Milchwirthschaft (vergl. die letzten Jahrgänge der landwirthschaftlichen Versuchsstationen) ist es mir wahrscheinlich geworden, dass in der Kuhmilch das Caseïn nicht als Alkaliverbindung, sondern in einer in Wasser löslichen Modification zugegen sei. Dass letztere aus einer Alkaliverbindung durch Dialyse entstehen kann, wird durch folgendes Experiment bewiesen.

Aus abgerahmter, sogenannter „blauer“ Kuhmilch, welche fast ausnahmslos auf Lakmus sauer reagirt, wenn auch, was jedoch der seltenere Fall ist, die frischgemolkene Milch neutral oder alkalisch reagirt haben sollte, wurde das Caseïn mittelst verdünnter Schwefelsäure bei 30—40^0 ausgefällt, mit Wasser gewaschen, an der Sonne getrocknet, zerrieben und wiederholt mit Aether extrahirt.

a) Ein Theil dieses Caseïns wurde mit einprocentiger Natronlauge kalt zusammengeschüttelt; unter schwacher Ammoniakentwickelung entstand schnell eine trübe Lösung.

b) Ein anderer Theil gab mit gewöhnlichem Natronphosphat eine ähnliche Lösung, jedoch ohne Ammoniakentwickelung.

Die erhaltenen Lösungen wurden bei niederer Temperatur filtrirt, wobei sie jedoch opalescirend blieben und dann auf

Pergamentpapier dialysirt, a) bis zur neutralen Reaction, b) bis das Waschwasser nur wenig Phosphat mehr aufnahm.

Als Dialysator diente mir das bereits vor 5 Jahren für Milchdialyse angewendete*), neuerdings in ähnlicher Anordnung von F. Mohr wieder empfohlene aus Pergamentpapier gebrochene und von Wasser umgebene Faltenfilter, welches vermittelst eines durch den oberen Rand gezogenen Zwirnfadens zusammengehalten wird und in einen Glastrichter eingesetzt ist, durch welchen ein continuirlicher Wasserstrom geleitet wird. Das Wasserniveau erhält man dadurch constant, dass man entweder den Trichter durch ein unten angesetztes offenes Schwanhalsröhrchen in eine Art Florentiner Flasche verwandelt, welche man direct unter den entsprechend geöffneten Hahn einer Wasserleitung stellt oder dass man den Trichterschnabel mit einem wenig geöffneten Hahn einer Wasserleitung stellt oder dass man den Trichterschnabel mit einem wenig geöffneten Abflusshahn versieht und zwischen Trichterwand und Filterrand aus einer Wollaston'schen oder Argand'schen Flasche Wasser nachfliessen lässt.

Die nach eintägiger Dialyse erhaltenen Lösungen waren opak wie vorher und reagirten neutral. Sie veränderten sich nicht beim Kochen, wurden aber durch Alkohol und durch Schwefelsäure käsig gefällt.

Lösung a) enthielt (nach Herrn Nylander) 2,15 p.C. Trockensubstanz (bestimmt wie bei der Milchanalyse durch Verdampfen mit reinem Sande) und hinterliess 0,11 p.C. Asche;

Lösung b) 1,93 p.C. Trockensubstanz und 0,16 p.C. Asche; also beide relativ zum Caseïn weit weniger Asche als gewöhnliche Kuhmilch.

Binnen einer Woche bedeckten sich die Lösungen mit Schimmel, trübten sich stärker und verbreiteten den Geruch alten Käses, am meisten die in verschlossenen Flaschen befindlichen Portionen.

Ein in offenem Glasbecher verwahrter Theil der Lösung b) färbte sich grünlichgelb. Die bei Luftzutritt gestan-

---

*) Dies. Journ. 88, 234; 90, 351.

denen Lösungen wurden stark alkalisch, während die bei Luftabschluss verwahrten fast neutral blieben.

Das Natronphosphat spielt bekanntlich im thierischen Stoffwechsel eine grosse Rolle; wahrscheinlich dient es auch vorübergehend zur Bereitung des löslichen Caseïns der Milch. Vielleicht lässt sich nach ähnlicher Methode das gekochte Eiweiss sowie das leicht gerinnende Blutfibrin wieder in den löslichen Zustand überführen.

II. Amylum.

Stärkemehl löst sich bekanntlich leicht und klar in Alkalilauge. Eine derartige Lösung verliert auf dem Dialysator schnell ihr Alkali und ist dann als eine wässerige Lösung von Amylum anzusprechen.

Während die alkalische Lösung dem Seifenleim ähnelt, ist die wässerige dünnflüssig; sie schmeckt fad, kann ohne Veränderung gekocht werden, wird nicht durch Säure gefällt, gerinnt aber auf Zusatz von Alkohol. Mit Jodlösung färbt sie sich *ohne Trübung* intensiv blau; beim Stehen an der Luft bleicht sie unter Jodverdunstung allmählich wieder.

Durch Verdunsten in flachen Gefässen bei gewöhnlicher Temperatur wird die wässerige Stärkelösung zuletzt dicklich, ohne Gallertbildung. Der vollkommen lufttrockene Rückstand ist *unlöslich in Wasser* und verhält sich wie gewöhnliche Stärke.

V.

Ueber das Verhalten von Acroleïn zu Kalihydrat.

Von

A. Claus.

Ich habe früher *) gezeigt, dass, wenn man reines Acroleïn tropfenweise zu alkoholischer Kalilösung fliessen lässt, ein neuer mit dem Acroleïn isomerer Körper entsteht, den ich seinen Eigenschaften entsprechend mit dem Namen Hexacrolsäure bezeichnet habe. Da ich diese Substanz behufs

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. Suppl. II, 120.

ihrer eingehenderen Untersuchung neuerdings in grösseren Mengen darzustellen begonnen habe, schien es mir interessant zu sein, zu prüfen, ob bei der Einwirkung des Kalihydrats nicht auch *Acrylsäure* gebildet werde, wenn auch nicht gerade in grosser Menge, doch wenigstens so, dass es sich lohnen möchte, dieselbe als Nebenproduct zu gewinnen. — In der That hat der Versuch diese Erwartung bestätigt. —

Der Einfachheit wegen stelle ich für den genannten Zweck das Acroleïn nicht in reinem Zustande dar, sondern condensire die beim Erhitzen von Glycerin mit saurem schwefelsauren Kali auftretenden Dämpfe in einem Liebig'schen Kühlrohr, welches in den Tubulus einer, mässig concentrirte Kalilösung enthaltenden Woulfe'schen Flasche direct mündet; mit dem zweiten Tubulus der letzteren ist eine U-Röhre in Verbindung gebracht, deren unterer Theil mit Kalilauge abgesperrt ist. Auf diese Weise gelingt es vollkommen, sich vor jeder Belästigung durch die Acroleïndämpfe zu schützen. Als sehr vortheilhaft habe ich es ferner gefunden, die Retorten, in denen die Destillation des Glycerins mit dem sauren schwefelsauren Kali vorgenommen wird, nach beendigter Operation nicht zu reinigen, sondern nach dem Erkalten einfach zu dem erhärteten Rückstand das Material für eine neue Destillation hinzuzugiessen. Es wird dadurch die Ausbeute der zweiten Operation eine bedeutend reichlichere und zugleich ist dabei das lästige Aufschäumen, namentlich beim Beginn der Einwirkung des schwefelsauren Salzes auf das Glycerin fast ganz vermieden; so dass man in derselben Retorte, ohne sie zu putzen, nach und nach die 5—6fache Menge von Glycerin ganz bequem zu verarbeiten vermag, welche bei der ersten Destillation ein Ueberschäumen befürchten lassen musste.

Die mit Acroleïn gesättigte Kalilösung (es ist gleichgültig, ob man eine wässerige oder alkoholische Auflösung angewendet hat) lässt beim Uebersättigen mit Schwefelsäure unreine Hexacrolsäure in braunen Flocken fallen; und bei der Destillation der davon abfiltrirten Lösung geht dann eine verdünnte Lösung von Acrylsäure über; da sich die letztere aber nicht sehr leicht mit den Wasserdämpfen verflüchtigt, so muss man die Destillation unter öfterer Erneuerung des Was-

sers ziemlich lange fortsetzen. Das Destillat besitzt den eigenthümlichen Geruch, wie ich ihn stets bei der Darstellung der Acrylsäure auch durch Silberoxyd wahrnahm. Nach dem Neutralisiren mit kohlensaurem Blei und dem Eindunsten der Lösung unter der Luftpumpe hinterbleibt das unreine Bleiacrylat in ausgezeichnet charakteristischer Weise, nämlich in Form von Aggregaten kleiner Nadeln, die täuschend ähnlich wie kleine Seesterne aussehen und von einer grünlichen Masse von Syrupconsistenz umgeben sind. Durch Abspülen mit Alkohol und Reinigen mit Thierkohle ist daraus das reine Salz leicht in der von mir früher beschriebenen Form zu erhalten. Eine grössere Menge, als 4—5 Grm. der reinen Bleiverbindung lassen sich jedoch bei Verarbeitung von ungefähr 60 Grm. Glycerin nicht gewinnen.

So viel die weiteren Untersuchungen, die ich mit der Hexacrolsäure angestellt habe, ergeben, zeigt dieser merkwürdige Körper eine ungemein grosse Beständigkeit; namentlich ist es auffallend, dass Natriumamalgam ohne jede Einwirkung ist. Bei der Leichtigkeit, mit der Acroleïn und Acrylsäure sich unter dem Einfluss dieses Reagens Wasserstoff hinzuaddiren lassen, glaubte ich für die Hexacrolsäure auf eine ähnliche Reaction hoffen zu dürfen, welche einen Anhaltspunkt für die Constitution dieser Säure liefern könnte. Schüttelt man aber Hexacrolsäure mit Natriumamalgam unter allmählichem Zusatz von Wasser, so wird unter lebhafter Wasserstoffentwickelung die Säure gelöst, aus der Lösung fällt jedoch beim Hinzufügen von Mineralsäuren die unveränderte Substanz wieder aus, ohne dass ein anderes Product nachzuweisen wäre. — Es muss hiernach als wahrscheinlich erscheinen, dass wir es in der Hexacrolsäure mit einem *eigentlichen* Condensationsproducte zu thun haben, zu dessen Molekül mehrere Moleküle Acroleïn derart zusammengetreten sind, dass *die* Kohlenstoffatome, welche in dem letzteren als mehrfach mit einander gebunden anzunehmen sind, den Zusammenhalt dieser Moleküle bewirken, indem sie sich unter Lösung zu gegenseitiger einfacher Bindung an einander gelagert haben.

Bei der trockenen Destillation hexacrolsaurer Salze bildet

sich ein gelbgefärbtes Oel von eigenem, widrigen Geruch — vielleicht wird die Untersuchung dieses Products, mit der ich eben beschäftigt bin, ein Resultat geben, das zu weiteren Schlüssen in directerer Weise berechtigen möchte.

VI.

Zur Kenntniss der Oxanilsäure.

Von

A. Claus.

Es ist die Oxanilsäure von Laurent und Gerhardt*) entdeckt, und zwar durch Zusammenschmelzen von Anilin mit einem grossen Ueberschuss von Oxalsäure dargestellt worden. Für die Abscheidung der reinen Säure giebt die Löslichkeit derselben in Aether ein vortreffliches Mittel an die Hand: Man braucht die geschmolzene Masse nur mit Wasser zu extrahiren, die Lösung mit überschüssigem Kalk zu kochen, vom oxalsauren Kalk abzufiltriren und nun die Flüssigkeit mit Schwefelsäure zu übersättigen, um durch Ausziehen mit Aether eine Lösung der reinen Oxanilsäure zu erhalten.

Nimmt man für die Bildung der Oxanilsäure aus saurem oxalsauren Anilin durch Austreten eines Moleküls Wasser an, dass zu dem letzteren ein Hydroxyl (OH) von der Oxalsäure und ein Wasserstoffatom von dem Anilin sich vereinigt haben, so bleibt bei der Verfolgung dieser Reaction bis auf die atomistische Constitution des Anilins die Frage offen, ob das austretende Wasserstoffatom als eins der im Anilin mit Kohlenstoff oder eins der mit Stickstoff verbundenen Wasserstoffatome nachzuweisen sei: Mit anderen Worten, ob in der Oxanilsäure der Zusammenhalt der beiden Kohlenstoffkerne, der Oxalsäure einerseits und des Anilins andererseits, direct durch Ausgleichung von Kohlenstoffatomitäten beider Kerne oder indirect durch Vermittlung des Stickstoffatoms bewirkt zu betrachten sei. Die Einwirkung der salpetrigen Säure

---

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. 68.

muss, wie man leicht sieht, in einfacher Weise dazu dienen können, über diese Alternative Aufschluss zu geben. Wäre die erstere der eben erwähnten Annahmen die richtige, so müsste die Wirkung der salpetrigen Säure sich auf die Gruppe NH_2 beschränken, die Verbindung der beiden Kohlenstoffkerne müsste unverändert bleiben und die Entstehung einer Oxyphenyloxalsäure wäre zu erwarten, nach der Gleichung:

$$2\left\{\begin{array}{l} C_6\left\{\begin{array}{l}H_4\\ NH_2\end{array}\right. \\ \;| \\ CO \\ \;| \\ C\left\{\begin{array}{l}O\\ OH\end{array}\right. \end{array}\right\} + N_2O_3 = N_4 + OH_2 + 2\left\{\begin{array}{l} C_6\left\{\begin{array}{l}H_4\\ OH\end{array}\right. \\ \;| \\ CO \\ \;| \\ C\left\{\begin{array}{l}O\\ OH\end{array}\right. \end{array}\right\}.$$

Der Versuch hat ergeben, dass diese Auffassung der der Oxanilsäure *nicht* gerechtfertigt ist. Vielmehr entsteht, wenn man in die Lösung reiner Oxanilsäure in etwa 80⁰ Alkohol einen Ueberschuss von salpetriger Säure leitet, zuletzt unter reichlicher Entwickelung von Stickstoff nur *Carbolsäure* und *Oxalsäure*. Danach scheint also dem Stickstoffatom die Rolle des verbindenden Gliedes der beiden Kohlenstoffkerne zuzuschreiben zu sein, und die Oxanilsäure muss als Oxaphenylaminsäure erscheinen mit der atomistischen Constitution:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \\ \;| \\ NH \\ \;| \\ CO \\ \;| \\ C\left\{\begin{array}{l}O\\ OH\end{array}\right. \end{array}$$

VII.

Notizen.

1) Benzol und wasserfreie chlorige Säure.

Gelegentlich der Darstellung der Trichlorphenomalsäure (dies. Journ. **102**, 242) beobachtete Carius die Bildung einer gelben krystallisirten Substanz, welche er für gechlortes

Chinon hielt. Da sie namentlich bei zu raschem Eintragen des chlorsauren Kalis entstand, so vermuthete er, dass sie das Product von der Einwirkung der wasserfreien chlorigen Säure auf Benzol sein möchte und stellte daher in Bezug darauf neue Versuche an, welche die Vermuthung bestätigten (Ann. d. Chem. u. Pharm. **143**, 315).

Reines chlorigsaures Gas wird von trocknem Benzol reichlich absorbirt und die gelbe Flüssigkeit giebt beim Destilliren zuerst Benzol, dann Chlorbenzol und ein wenig Bichlorchinon und wenn bei 135° die Destillation unterbrochen wird, erstarrt der Retorteninhalt fast ganz zu Krystallen von Bichlorchinon.

Wahrscheinlich entsteht zuerst Bichlorhydrochinon ($ЄC_6H_6 + Cl_2Θ_3 = ЄC_6H_4Cl_2Θ_2 + ΘH_2$), welches durch chlorige Säure sogleich weiter zu Bichlorchinon oxydirt wird und dabei Anlass zur Bildung von Chlorbenzol giebt ($Є_6H_6 + 2Є_6H_4Cl_2Θ_2 + Cl_2Θ_3 = Є_6H_5Cl_2 + 2Є_6H_2Cl_2Θ_2 + 3H_2Θ$).

Das Bichlorchinon erhält man aus heissem Weingeist in schönen glänzenden gelben Prismen und Tafeln mit allen Eigenschaften, die ihm Städeler zutheilt.

Durch Kali- oder Barythydrat wird das Bichlorchinon schnell verändert, die Lösung färbt sich zuerst grün, dann braun und es scheiden sich, wie schon Städeler beobachtete, feine rothe Prismen ab, welche die Kaliverbindung des Bichlorhydrochinons sind und durch Salzsäure zerlegt das letztere im krystallisirten Zustande liefern. Daneben finden sich aber noch andere Zersetzungsproducte, welche man am besten durch Einwirkung von 4 Aeq. Barythydrat auf 1 Aeq. Bichlorchinon zu isoliren im Stande ist. Wenn nach vollendeter Zersetzung in gelinder Wärme die nicht zu concentrirte Lösung mit gerade hinreichender Schwefelsäure vom Baryt befreit ist, so giebt sie an Aether Bichlorhydrochinon und eine braune Humussubstanz ab und liefert beim Verdampfen Salzsäure und eine kleine Quantität einer leicht löslichen amorphen Säure.

Das Bichlorhydrochinon, durch Sublimation gereinigt, besitzt die von Städeler angegebenen Eigenschaften und Zusammensetzung, $Є_6H_4Cl_2Θ_2$.

Es scheint demnach das Bichlorchinon gegen Alkalien sich wie ein Aldehyd zu verhalten, indem es eine Säure und einen Alkohol giebt, sofern man das Bichlorhydrochinon einen Alkohol nennen darf.

---

2) Verhältniss des Albumins zum Caseïn.

In Bezug auf seine früheren Mittheilungen (dies. Journ., **96**, 311) hat Schwarzenbach neue Versuche angestellt (Ann. d. Chem. u. Pharm. **144**, 62) und eine Modification seiner Ansicht über die Aequivalenzverhältnisse des Albumins und Caseïns kundgegeben.

Er setzt nicht mehr das Aequivalent des Caseïns (806) = der Hälfte des Albumins, weil der im Caseïn enthaltene Schwefel (1 p.C.) nur $^1/_2$ Aeq. ($= {}^{16}/_2$) entsprechen würde, sondern er verdoppelt desshalb das Aeq. des Caseïns und macht es gleich dem des Eiweisses. Beide sind nun *Verbindungen von* 1612 *Aeq. von denen das Eiweiss* 2 *Aeq. Schwefel enthält und* 1 *At. Platin bindet, das Caseïn* 1 *At. Schwefel enthält und* 2 *At. Platin bindet.* Wenn nun Caseïn aus Albumin sich bildet, so ist diess keine Spaltung in zwei gleichwerthige Hälften, vielmehr der Austausch eines Schwefeläquivalents gegen ein Metalläquivalent.

Der Vf. hat nun die übrigen Eiweisssubstanzen auf ihr Verhalten gegen Platincyankalium geprüft und ist zu dem Resultat gelangt, dass nur das sogen. Vitellin, wie es früher schon Lehmann behauptete, ein Gemenge von Albumin und Caseïn sei, alle übrigen Eiweissstoffe aber das Verhalten des Albumins zeigen.

Das *Vitellin* bereitete der Vf. aus der Dotter 10 frischer Eier, indem er mit Wasser zerrührte, mit Aether erschöpfte und die rückständige übrige Masse mit Eisessig kochend löste. Der durch Kaliumplatincyanür darin entstandene Niederschlag bildete ein Coagulum, welches bei 110° getrocknet etwas über 11 p.C. Platin und 1 p.C. Schwefel enthielt. Es entsprach also dem in der Milch neben Eiweiss vorhandenen Protëinkörper.

Das vom Caseïn abgelaufene Waschwasser, mit Essigsäure angesäuert und mit dem Platinsalz gefällt, gab einen Niederschlag von 5,49 p.C. Platingehalt.

Der Name Vitellin bezeichnet also ein Gemenge von Eiweiss und Caseïn.

Das *Globulin*, aus 25 Ochsenaugenlinsen dargestellt, gab einen in der Hitze ebenfalls schmelzbaren Niederschlag, dessen Kohle leichter verbrennbar ist. Platingehalt 5,58 p.C., übereinstimmend mit dem Eiweiss.

Das *Syntonin* bildet einen gallertartigen Niederschlag, der beim Trocknen sich stark zusammenzieht, dann lederartig zäh und endlich durchscheinend glasähnlich wird. Platingehalt 5,55 p.C.

Das *Fibrin* giebt einen im Wasserbad sich bräunenden Niederschlag mit 5,56 p.C. Platingehalt.

---

3) Ueber die Bestimmung stickstoffhaltiger Materien im Brunnenwasser.

Gegen die von Wanklyn, Chapmann u. Smith vorgeschlagene Methode hatte Campbell bestimmte Einwände gemacht (diess. Journ. **102**, 335), welche Wanklyn in einer Erwiederung zurückweist (The Laboratory, Nr. 26, Septb., p. 442).

Der Vf. hat sich durch drei von Neuem wiederholte Versuche positiv davon überzeugt, dass sehr verdünnte Eiweisslösung durch Kochen mit kohlensaurem Natron so gut wie nicht zersetzt wird. Es wurden im Liter Wasser, welches vorher durch Abdestillation von cca. 100 C.C. vom Ammoniak befreit war, ungefähr 0,025—0,035 Grm. frisches Eiweiss mit 1,86 – 3,2 Grm. in 100 C.C. reinem Wasser gelöst, der Destillation unterworfen und succesive je 100 C.C. Destillat geprüft. Dabei stellte sich heraus, dass von dem Gesammtgehalt des Eiweisses höchstens ein Gewichtsverlust von $2^1/_2$ p.C. in Gestalt von Ammoniak eintrat, so lange nur das Natroncarbonat wirkte, dass dagegen aller Stickstoff in Gestalt von Ammoniak austrat, sobald mit alkalischem übermangansauren Kali destillirt wurde.

Woher das Ammoniak in Campbell's Versuchen stammte, weiss der Vf. nicht; vielleicht enthielt sein Wasser von Haus aus Ammoniaksalze, vielleicht enthielt es etwas Anderes, was Eiweiss zu zersetzen vermochte.

Eben so unrichtig bezeichnet der Vf. Campbell's Angabe, dass der Harnstoff (wenn er im Betrag von $^1/_{10}$ Mgrm. pro Liter anwesend ist) durch Natroncarbonat zersetzt in die ersten 300 C.C. Destillat allen Stickstoff als Ammoniak abgegeben habe. Die Zerlegung des Harnstoffs als discontinuirlich widerspreche seinen und seiner Collegen Versuchen durchaus. Sie machen vielmehr die stetige Entwickelung von Ammoniak während der Destillation zum Kriterium für die Unterscheidung des Harnstoffs von Ammoniaksalzen.

---

4) Bernsteinsäure und Aethylidenchlorid.

Nachdem M. Simpson aus Bromäthylen und Cyankalium Bernsteinsäure dargestellt (dies. Journ. 86, 187), versuchte er die Einwirkung des Cyankaliums auf Chloräthylen (The Laboratory, Nr. 26, Septbr., p. 446). Es war zu erwarten, dass in diesem Falle eine der Bernsteinsäure isomere Säure sich bilden würde, veranschaulicht durch folgende Formeln:

$\left\{ \begin{matrix} CH_2Cl \\ CH_2Cl \end{matrix} \right.$	$\left\{ \begin{matrix} CH_2Cy \\ CH_2Cy \end{matrix} \right.$	$\left\{ \begin{matrix} CH_2(COOH) \\ CH_2(COOH) \end{matrix} \right.$
Aethylenchlorid	Aethylencyanid	Bernsteinsäure
$\left\{ \begin{matrix} CH_3 \\ CHCl_2 \end{matrix} \right.$	$\left\{ \begin{matrix} CH_3 \\ CHCy_2 \end{matrix} \right.$	$\left\{ \begin{matrix} CH_3 \\ CH(COOH)_2 \end{matrix} \right.$
Aethylidenchlorid	Aethylidencyanid	isomere Säure

Es wurden 2 Mol. reines Cyankalium mit 1 Mol. gechlortem Chloräthyl (= Aethylidenchlorid) in viel Alkohol einer Temperatur von 160°—180° C. während 27 Stunden ausgesetzt, die filtrirte Flüssigkeit mit Kalistücken behandelt, bis kein Ammoniak sich mehr entwickelte, und schliesslich nach Abdestillation des Weingeists mit überschüssiger Salpetersäure zur Trockne verdampft. Aus dem Rückstand zog Alkohol ein wenig Säure aus, die nach Umkrystallisiren aus Wasser alle Eigenschaften der gewöhnlichen Bernsteinsäure besass, ebenso deren Zusammensetzung, und zwar sowohl vor wie nach der Zusammensetzung mit Salpetersäure.

Daraus muss man schliessen, dass das Aethylidenchlorid während der Behandlung mit Cyankalium wahrscheinlich in Folge der hohen Temperatur sich in Chloräthylen umgesetzt

hat, indem 1 Atom seines Chlorgehalts mit 1 At. Wasserstoff den Platz wechselte $\left(\begin{cases} \mathrm{CH_3} \\ \mathrm{CHCl_2} \end{cases} = \begin{cases} \mathrm{CH_2Cl} \\ \mathrm{CHCl} \end{cases}\right)$. Die vermuthete isomere Säure hat inzwischen Wichelhaus aus der Cyanpropionsäure dargestellt.

---

5) Eine krystallinische Fettsäure und oxalursaures Ammoniak im Urin.

Wenn Urin gesunder Menschen durch Thierkohle filtrirt wird, so entfärbt er sich und die Kohle hält unter andern eine fette Säure zurück, welche nach E. Schunck (Proceed. R. Soc. **15**, No. 87, p. 258) mittels Alkohol ausgezogen werden kann.

Wird die weingeistige Lösung verdampft und der Rückstand mit Wasser behandelt, so hinterbleibt eine bräunlich gelbe fettige Materie, die auf gewöhnliche Weise gereinigt, sich als zu der Gruppe der Palmitin- und Stearinsäure gehörig zu erkennen giebt. Die weisse krystallinische Säure hat Perlglanz, $54{,}3^0$ C. Schmelzpunkt, ist unzersetzt flüchtig und löst sich leicht in Alkohol und Aether. Ihre Lösungen in kohlensauren oder Aetzalkalien schäumen und fällen Baryt-, Blei-, Silber- und Kalksalze. Die Kaliseife erhält man aus Wasser in perlglänzenden Blättern, aus Weingeist in Prismen krystallisirt. Die Natronseife bildet eine dicke amorphe Masse, die schon in geringer Menge die Flüssigkeit zum Gelatiniren bringt.

Der Vf. konnte nicht untersuchen, ob es das bekannte Gemenge von Palmitin- und Stearinsäure sei, aber er ist geneigt, dies anzunehmen. Die Frage ist, wie kommt diese in Wasser unlösliche Substanz in den Urin?

Die wässerige Lösung, welche von der Behandlung des verdampften Weingeistauszugs resultirt, giebt beim Verdampfen eine Parthie Krystalle, die Zusammensetzung und Eigenschaften des oxalursauren Ammoniaks haben. Zur Bestätigung dienten die seideglänzenden, in Wasser löslichen Krystalle des Silbersalzes, die gut ausgebildeten Prismen des Bleisalzes, die Umsetzung mit Chlorcalcium und Ammoniak durch Kochhitze in oxalsauren Kalk, die Zersetzung durch starke Säuren in Harnstoff und Oxalsäure.

Die Anwesenheit der Oxalsäure — ob normal oder pathologisch, sei dahingestellt — erklärt eine bis jetzt auffallende Beobachtung, nämlich die Bildung von Kalkoxalat im Urin lange nach dessen Aussonderung.

In einer späteren Mittheilung (Proc. R. Soc. **16**, No. 95, p. 140) giebt der Vf. die quantitativen Belege für die Analyse des oxalursauren Ammoniaks und einige Ansichten über die Entstehung der Oxalursäure aus Harnsäure und ihr Zerfallen in Oxalsäure innerhalb der Blase.

Ebenso macht der Vf. in einer spätern Notiz (ib. p. 135) weitläufigere Angaben über sein Verfahren über die Ausscheidung und das Verhalten der fetten Säuren im Urin. Die Menge der letzteren betrug in 45 Litern 0,14 Grm. und von den festen Bestandtheilen $^1/_{22000}$. Aber wahrscheinlich war dies nicht die ganze Menge, die überhaupt vorhanden ist.

---

6) Cyanwasserstoff-Aldehyd.

Die Synthese des Alanins und der Milchsäure aus Aldehyd und Blausäure machten es sehr wahrscheinlich, dass eine intermediäre Verbindung existire und diese haben M. Simpson und A. Gautier wirklich dargestellt (The Laboratory, No. 26, Sept., p. 446). Die Vff. nennen sie *Aldehyd-Cyanhydrat* und gewannen sie in folgender Weise.

Es wurden gleiche Moleküle wasserfreier Blausäure und trocknen Aldehyds 10—12 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen und dann die klare durchsichtige Flüssigkeit destillirt. Unter 100° C. ging kaum ein Tropfen, zwischen 160 und 174° ein wenig, zwischen 174 und 185° der Rest über. Bei der Rectification gingen schon bei 40—60° C. merkliche Mengen über, der Rest aber bei 183° C. Wurde das bei 60° erhaltene Destillat mehrere Tage stehen gelassen, so hatte es wieder den Siedepunkt 183°. Die Zusammensetzung zweier Fractionen war folgende, die auf die Formel C_2H_4OCNH hinweist

	bei 180°	bei 183—184°	Ber.
Kohlenstoff . .	49,78	51,70	50,71
Wasserstoff . .	7,44	7,64	7,04
Stickstoff . . .	20,42	—	19,83

Dasselbe Resultat wurde erhalten, wenn die beiden Substanzen in andern als gleichen Aequivalenten gemischt wurden.

Das Cyanwasserstoff-Aldehyd ist eine farblose Flüssigkeit von schwachem Geruch, bitterem und scharfem Geschmack, die bei -21^0 C. nicht erstarrt, bei 150^0 unzersetzt bleibt, bei 180^0 sich zu zersetzen beginnt und nur durch schnelle Destillation ohne wesentlichem Verlust erhalten werden kann. Es löst sich in allen Verhältnissen in Wasser und Alkohol. Mit Wasser bleibt es bei 150^0 unzersetzt, durch Kalihydrat zerfällt es in Cyankalium und Aldehydharz. Mit Ammoniakgas bildet es eine Base.

Durch starke Salzsäure wird es heftig angegriffen und zersetzt sich in Salmiak und eine in Alkohol lösliche syrupartige Säure, welche Zusammensetzung und Eigenschaften der *gewöhnlichen Milchsäure* besitzt (constatirt durch die Krystallform und Eigenschaften des Zinksalzes).

Diese Umsetzung veranschaulicht sich so:

$$\text{Є}_2H_4\Theta . \text{Є}NH + HCl = \text{Є}_3H_6\Theta_3 + NH_4Cl.$$

Demnach ist diese Verbindung isomer mit Wislicenus' Glykolcyanhydrat, welches nicht leicht rein erhalten werden kann und leicht Fleischmilchsäure giebt.

---

7) Neue Bildungsart der Viridinsäure.

Die bisherige Darstellungsweise der Viridinsäure nach Rochleder fusste auf der Oxydation der Kaffeegerbsäure an der Luft. Cech (Ann. d. Chem. u. Pharm. **143**, 366) hat jetzt direct aus Kaffee die Viridinsäure in folgender Weise gewonnen:

Kaffeebohnen, in Mörser und Handmühle zerkleinert, wurden mit Aether-Alkohol ihres Fettes beraubt, und an der Luft ausgebreitet, mehre Tage feucht erhalten. Nach einigen Tagen ist der Bohnenbrei grün, zum Zeichen, dass Viridinsäure entstanden ist und mit dem Kalkgehalt der Bohnen jene Färbung hervorgerufen hat. Nun zieht man die Masse mit Essigsäure und Weingeist aus und erhält die Viridinsäure als braune Masse.

---

8) Ueber natürliche Anilinfarbstoffe.

M. Ziegler (Bullet. d. l. soc. ind. d. Mulhouse t. 37, 293) giebt an, dass der Farbstoff, welchen der sogenannte Seehase *Aplysia depilans L.*, eine an der Küste des Mittelmeers und im atlantischen Ocean, an den Küsten Portugals vorkommende Gastropodenspecies aus einem unter ihrem Mantellappen liegenden blasenartigen Organe absondert, eine concentrirte Lösung von Anilinroth und Anilinviolett sei. Die farbige Flüssigkeit wird von dem Thiere benutzt, um das Wasser zu trüben und sich dadurch vor seinen Feinden zu verbergen; ausserdem besitzt sie giftige Eigenschaften und widrigen Geruch. Einzelne Exemplare des Thiers gaben bis zu 2 Grm reiner getrockneter Farbe. Im gelösten Zustande zersetzt sich dieselbe sehr leicht. Fällt man aber den Farbstoff durch Schwefelsäure, behandelt ihn mit Alkohol und fällt die weingeistige Lösung durch Chlornatrium, so erhält man reines Anilinviolett, welches alle Reactionen des käuflichen Anilinvioletts giebt, so wird es durch concentrirte Schwefelsäure in ein schönes Blau verwandelt, die durch Wasser wieder violett wird. Die vom Chlornatriumniederschlag abfiltrirte Flüssigkeit enthält eine rothe Farbe, welche sich durch Tannin abscheiden lässt. Dieses Roth wird gleich dem Fuchsin durch Ammoniak entfärbt, erscheint aber durch Essigsäure wieder.

---

9) Ueber den Hexyl-Pseudoharnstoff

giebt J. Chydenius folgende Notiz (Compt. rend. t. 64, 975). Derselbe gehört zu den von Würtz entdeckten zusammengesetzten Harnstoffen. Um denselben darzustellen, mengt man cyansaures Silberoxyd mit Hexyljodür, welches man nach Wanklyn und Erlenmeyer durch Destillation von Mannit mit concentrirter Jodwasserstoffsäure darstellt. Erhitzt man das Gemisch auf 50—60°, so tritt eine heftige Reaction ein und es destillirt eine Flüssigkeit über, die einen höchst widerwärtigen Geruch besitzt und deren Dämpfe die Augen stark angreifen. Wird dieselbe mit wässerigem Ammoniak behandelt, so wird sie zu einer festen Masse, dem neuen Harnstoff. Nachdem man dieselbe von der ammoniakalischen Flüssig-

keit getrennt hat, löst man sie in siedendem Wasser, aus welchem sie sich beim Abkühlen in Nadeln abscheidet. Um sie vollständig rein zu erhalten, muss man sie jedoch wiederholt umkrystallisiren.

Der Hexyl-Pseudoharnstoff bildet weisse Nadeln, die sich leicht in siedendem Wasser lösen und eben so leicht bei gewöhnlicher Temperatur in Alkohol und Aether. Erhitzt schmilzt er bei 127⁰, siedet bei ungefähr 220⁰ und zersetzt sich theilweise unter Ammoniakentwickelung.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

	I.	II.
Ɵ	58,27	—
Ħ	11,15	—
N	—	19,69

Die Formel $\left.\begin{matrix} ƟΘ \\ (Ɵ_6Ħ_{12}H)H \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$ fordert:

Ɵ	58,4
Ħ	11,34
N	19,44

Erhitzt man den Hexyl-Pseudoharnstoff in zugeschmolzenen Glasröhren mit sehr concentrirter Kalilauge, so entwickelt sich bei 230—250⁰ Ammoniak und es bildet sich eine ölige Flüssigkeit, wahrscheinlich aus Isohexylamin bestehend. Da die Röhren bei dem hohen Drucke zerschmettert wurden, so konnte der Vf. den Körper nicht genau untersuchen.

Der Hexyl-Pseudoharnstoff unterscheidet sich, wie man sieht, sehr wohl von dem ihm isomeren Hexylharnstoff (Caproylharnstoff), welcher von Pelouze und Cahours dargestellt worden ist. Letzterer bildet weisse Blättchen und zersetzt sich schon beim Kochen mit mässig concentrirter Kalilauge.

VIII.

Ueber das Pflanzen-Caseïn oder Legumin.

Von

Prof. Dr. Ritthausen.

Keiner der pflanzlichen Proteïnkörper ist wohl so häufig untersucht worden, als die von Einhof*) (im Jahre 1805) in Erbsen, Bohnen und Linsen zuerst aufgefundene Substanz, welche von Braconnot *Legumin*, später von J. v. Liebig *Pflanzen-Caseïn* genannt worden ist. Es zeigt sich aber, unterwirft man die Resultate der verschiedenen Untersuchungen **) einer näheren Betrachtung, dass diese sehr bedeutend, insbesondere nach der Menge an C und N, von einander abweichen, so dass es beinahe unmöglich erscheint, mit Sicherheit zu bestimmen, welche Zusammensetzung diesem Körper eigentlich zukommt.

Dumas und Cahours***), welche den in süssen und bitteren Mandeln, in Pflaumen- und Aprikosenkernen, in Haselnüssen und im weissen Senf enthaltenen Proteïnkörper mit zum Legumin rechnen und mit diesem identificiren, fanden, nimmt man das Mittel sämmtlicher von ihnen veröffentlichten Analysen, die Zusammensetzung: C = 50,73, H = 6,76, N = 18,44, O = 24,07, erwähnen aber nirgends einen Gehalt an Schwefel und Phosphor. Keinem der anderen Forscher hat es glücken wollen, eine gleich grosse Uebereinstimmung nicht nur der einzelnen Resultate unter sich, sondern auch der Analysen von Präparaten verschiedener Samen zu erzielen; sie erhielten vielmehr zum Theil beträchtlich grössere Mengen an C und H — wie Rochleder†), Scherer††), Jones†††), Noad†*) — und alle erheblich geringere Mengen

*) Gehlen, neues allgem. Journ. d. Chem. 6, 126 u. 548.

**) Eine sehr vollständige Zusammenstellung findet sich in Gerhardt's Traité de chimie organ. 4, 494.

***) Dies. Journ. 28, 432.

†) Ann. d. Chem. u. Pharm. 46, 155.

††) Ann. d. Chem. u. Pharm. 40, 8.

†††) Ann. d. Chem. u. Pharm. 40, 65.

†*) Jahresber. von Kopp u. v. Liebig, 1847 u. 48, p. 842.

an N (die Präparate aus Mandeln ausgenommen); nur Rüling*), Norton**), Varrentrapp und Will***) fanden für Bohnen- und Erbsencaseïn den Gehalt an C gleich dem von Dumas und Cahours angegebenen.

S und P (resp. Phosphorsäure) sind nur von wenigen, Schwefel von Rüling, Löwenberg†), Norton und Völcker††), Phosphor (resp. Phosphorsäure) nur von letzteren beiden bestimmt worden, ebenfalls mit wechselnden, wenn auch weniger verschiedenen Resultaten. Die Meinung übrigens, dass die Substanz Phosphor, ausser als Phosphorsäure, auch in organischer Verbindung enthalte, scheint in Ermangelung sicherer Beweise nur von wenigen Chemikern getheilt zu werden.

Rochleder bereits hebt die Verschiedenheit des Legumins aus Erbsen, Bohnen etc. von dem aus süssen und bitteren Mandeln dargestellten, von Dumas und Cahours näher untersuchten Körper hervor und hält denselben für eine eigenthümliche Proteïnsubstanz; diese Meinung wird durch die Untersuchungen von Norton unterstützt, resp. bestätigt. Da die unterscheidenden Merkmale nun von solchem Gewicht sind, dass man dieser Meinung unbedingt beitreten und demnach Erbsen-Caseïn und Caseïn aus Mandeln für verschiedene Körper halten muss, so haben die Resultate der französischen Chemiker in Bezug auf Erbsen-, Bohnen- etc. Legumin etwas Räthselhaftes an sich, wenigstens sind bis dahin keine Thatsachen ermittelt, die die Möglichkeit darbieten, dieselben auch nur annähernd zu deuten und mit den Resultaten anderer in Einklang zu bringen.

Auch für manche Eigenschaften des Pflanzen-Caseïns findet man abweichende, zum Theil einander entgegenstehende Angaben, wie z. B. für die Löslichkeit der reinen Substanz in Wasser und in verdünnter Essigsäure; obwohl man die An-

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. 58, 301.

**) Jahresber. 1847 u. 1848, p. 843.

***) Ann. d. Chem. u. Pharm. 89, 291.

†) Jahresber. 1849, p. 495.

††) Chem. Centralbl. 1859, p. 176.

gaben von J. v. Liebig*) fast allgemein als die richtigen angenommen hat, so darf doch nicht übersehen werden, dass Dumas und Cahours bei den von ihnen dargestellten Präparaten Löslichkeit in Wasser und in verdünnter Essigsäure beobachtet haben.

Gestützt auf die Ermittelungen einiger Chemiker hat sich die Ansicht allgemeine Geltung verschafft, der Proteïnkörper der Leguminosen, das Legumin, sei identisch mit dem Caseïn der Milch und von diesem in keiner Weise verschieden; wenn man aber die Ergebnisse der Untersuchungen von Dumas und Cahours, Rüling und Norton für richtig und für maassgebend ansieht, dann muss es schwierig scheinen, diese Ansicht noch aufrecht zu erhalten, da man doch Anstand nehmen muss, zu behaupten, Körper von 50,6 und 53,6 p.C. Є seien identisch und gleichwerthig, wie sehr sie sonst auch sich ähnlich sein mögen.

Diese Ungewissheit über die Zusammensetzung und theilweise auch über die Eigenschaften des Pflanzen-Caseïns oder Legumins liessen es wünschenswerth erscheinen, durch neue Untersuchungen die bestehenden Unklarheiten aufzuhellen und reicheres Material zur Beurtheilung dieses so wichtigen Körpers zu beschaffen. Nach Auffindung einer dem Legumin ähnlichen Substanz im Weizen und im Roggen, die ich *Gluten-Caseïn* nannte und deren Beziehungen zu ersterem zu ermitteln waren, fand ich Veranlassung, mich eingehend mit dem Legumin zu beschäftigen. Das Material der bisherigen Untersuchungen stelle ich in folgenden Mittheilungen zusammen.

1) Auswahl der Rohmaterialien.

Es war für den Zweck der Untersuchung von Wichtigkeit, möglichst viele verschiedene Samen von Hülsenfrüchten, bei einigen Arten auch verschiedene Varietäten zur Darstellung von Pflanzen-Caseïn zu verwenden, um die Präparate dann nach Zusammensetzung und Eigenschaften unter einander zu vergleichen. Ich habe daher 4 verschiedene Sorten Erbsen, 3 Sorten Bohnen, ausserdem Linsen, Wicken, Sau-

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. **39**, 128.

oder Puffbohnen *(Vicia faba)*, gelbe und blaue Lupinen, süsse und bittere Mandeln angewandt. Die Samen der einheimischen Culturgewächse sind grösstentheils in Waldau in Ostpreussen, theils in Gärten, theils im Felde erbaut; nur die Lupinen bezog ich von anderen Orten Ostpreussens; Linsen, die in hiesiger Gegend nicht gebaut werden, und Mandeln entnahm ich aus Handlungen in Königsberg.

2) Darstellung des Legumins.

Das Verfahren, welches Dumas und Cahours, J. v. Liebig u. A. zur Gewinnung von Legumin anwandten, ist bekannt. Die Samen werden 2—3 Stunden in warmem Wasser gequellt und dann zu Brei zerrieben, den man, nachdem er mit dem 5—6fachen Volumen kalten Wassers verdünnt ist, entweder durch Leinen oder durch ein feines Sieb scheidet. Die erhaltene trübe Flüssigkeit wurde, sobald sich die Stärke abgesetzt hatte, von Dumas und Cahours nun so lange filtrirt, bis eine vollkommen klare Flüssigkeit entstand, und aus dieser durch Essigsäure, die mit dem 8—10fachen Volumen Wasser verdünnt ist, gefällt. Nach v. Liebig lässt man nur die Stärke durch mehrstündiges Stehen der Flüssigkeit sich abscheiden und fällt aus der abgegossenen milchig trüben Lösung. Der Niederschlag wird nach Dumas und Cahours mit Wasser, dann mit Alkohol gewaschen, hierauf getrocknet, pulverisirt und mit Aether ausgekocht, zuletzt in der Leere bei 140° getrocknet.

Ich habe diess Verfahren mehr oder weniger modificirt angewandt. Die Samen wurden im eisernen Mörser zu einem ziemlich feinen Pulver zerstossen — was bei den meisten derselben ohne vorangehendes Trocknen ausführbar ist — die Schaalen abgesiebt und das Pulver dann mit *kaltem Wasser*, etwa der 7—8fachen Gewichtsmenge übergossen; unter häufigem Umrühren liess man die Auflösung nun bei *möglichst niederer Temperatur*, die ich immer zwischen 4—8° C. zu erhalten suchte, sich vollziehen, klärte nach etwa 6 Stunden durch Decantiren und hob darnach mit dem Heber die überstehende trübe Flüssigkeit ab, welche durch Decantiren während 12—16 Stunden bei etwa 4—5° C. von darin suspen-

dirten Stoffen befreit wurde. Den Rückstand brachte man auf ein feines Haarsieb und behandelte ihn, nachdem die darin enthaltene Lösung möglichst abgesondert war, nochmals mit kaltem Wasser, etwa der 4—5fachen Menge. Aus den sämmtlichen vereinigten Flüssigkeiten, sobald sie sich nach 12—24stündiger Ruhe genügend geklärt hatten, fällte man mit verdünnter Essigsäure (1 : 8), von welcher man so lange hinzufügte, als eine merkliche Vermehrung des Niederschlags zu beobachten war. Die Flüssigkeit schmeckt darnach kaum merkbar sauer, zeigt aber eine stark saure Reaction. Wenn sich der entstandene Niederschlag in kürzerer oder längerer Zeit gesetzt hatte und die überstehende klare Flüssigkeit abgehoben war, wurde filtrirt, ebenfalls bei möglichst niederer Temperatur, und der Filterinhalt, nachdem alle Mutterlauge abgelaufen, mit 40—50procentigem Weingeist übergossen. In Berührung mit diesem schrumpft die Substanz zusammen, wird brüchig und lässt sich nach einiger Zeit leicht in grösseren zusammenhängenden Klumpen vom Filter ablösen; sie wurde nun im Becherglase unter möglichster Zertheilung der zusammenhängenden Massen mit mehrfach erneuerten Portionen von erst schwachem, zuletzt sehr starkem Weingeist, den man bei häufigem Umrühren immer längere Zeit in Zimmerwärme einwirken liess, gewaschen, dann mit Aether von gewöhnlicher Temperatur, so lange dieser noch Etwas auflöste, extrahirt; zuletzt wurde durch feines Leinen filtrirt, mit Alkohol gewaschen, ausgepresst und in der Leere über Schwefelsäure getrocknet *).

Es muss bemerkt werden, dass, wie auch schon v. Liebig hervorgehoben hat, die ursprüngliche wässerige Lösung sich niemals vollständig klärt, auch wenn sie längere Zeit, als wie angegeben, der Ruhe überlassen bleibt; sie erscheint von fein zertheiltem Fett und andern Materien immer mehr oder weniger trübe; die Fällungen durch Essigsäure sind daher selbst nach der obigen Behandlungsweise noch nicht völlig rein. Uebrigens kann man, wenn man will, die Lösungen bei niederer Temperatur mehrere Tage stehen lassen, ohne befürchten zu dürfen,

*) Die letzten Reste an Alkohol kann man unbeschadet der Eigenschaften der Substanzen durch Erhitzen im Wasserbade entfernen.

dass sie sich verändern und sauer werden; bei Zimmerwärme aber tritt die Milchsäure-Gährung bald ein.

Zur Vergleichung mit den Resultaten dieses Verfahrens habe ich mehrfach Lösungen völlig klar filtrirt und dann gefällt. Die Filtration verläuft anfangs recht gut, hört aber nach einiger Zeit fast gänzlich auf, da die sehr feinen, unlöslichen Materien die Filter bald verstopfen, so dass diese öfters erneuert werden müssen, will man etwas grössere Mengen Flüssigkeit filtriren. Daher lassen sich auf diesem Wege, der längere Zeit in Anspruch nimmt, nicht leicht grössere Mengen Substanz, obwohl dieselbe in sehr reinem Zustande erhalten wird, gewinnen.

In verschiedenen Fällen genügte nun die Extraction mit reinem Wasser nicht, um grössere Mengen des Proteïnkörpers gelöst zu erhalten, sondern es musste dem Wasser eine gewisse Menge Kali zugesetzt werden. Es zeigte sich, dass verschiedene, ich kann sagen, die meisten Samen, wenn sie frisch gepulvert mit wenig Wasser angerührt werden, *bei sofortiger Prüfung, eine mitunter stark saure Reaction* besitzen, demnach nicht genügend Alkali enthalten, um den Proteïnstoff in löslichem Zustande, seiner ganzen Menge nach, darzubieten. Ich beobachtete diese saure Reaction sowohl bei einigen Erbsenvarietäten, als auch und in stärkerem Grade bei den Feld- oder Pferdebohnen (*Vicia faba minor*) und den Saubohnen; die Lupinen reagirten so stark sauer, dass eine beträchtliche Menge Kali erforderlich war, um die Säure zu neutralisiren. In den Fällen nun, wo ich eine stark saure Reaction gefunden hatte, löste sich immer verhältnissmässig wenig der Proteïnstoffe in reinem Wasser auf; nur wenn so viel Kali zugefügt wurde, dass eine schwach alkalische Reaction deutlich hervortrat, fanden sich grössere Mengen gelöst. Ich setzte daher, nachdem das Schrot mit der nöthigen Menge Wasser angerührt war, verdünnte, ihrem Gehalt an Kali nach bekannte Kalilösung hinzu, bis nach heftigem Durchrühren die alkalische Reaction sich als bleibend erwies, verfuhr dann weiter so, wie oben angegeben ist. Ein Zusatz von Kali kann übrigens in keinem Falle schaden; ich habe mehrfach nach dem Extrahiren des Schrotes mit Wasser noch mit kalihaltigem Wasser behandelt

und gefunden, dass die Produkte, wenn man letztere Lösung filtrirt, ihrem Verhalten und ihrer Zusammensetzung nach sich nicht unterscheiden; die Samen werden vollständiger erschöpft.

Bei dem angewendeten Verfahren sind, glaube ich, die Umstände möglichst vermieden, welche eine Veränderung der Flüssigkeiten und der Proteïnkörper herbeiführen können. Durch die Behandlung mit verdünntem Weingeist werden die löslichen Verunreinigungen wohl vollständig hinweg genommen und die Substanz bewahrt auch nach Anwendung von starkem Weingeist eine so feine Zertheilung und einen so durchdringlichen Zustand, dass sie durch Aether leicht vollständig von Fetten gereinigt wird. Trocknet man die nassen, wasserreichen Materien, sei es bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft oder in der Leere über Schwefelsäure oder in der Wärme, so werden sie bekanntlich hornartig oder glasig und sind dann, selbst in gepulvertem Zustande, weil der Aether nicht in die Masse eindringen kann, nicht völlig frei von Fett zu erhalten (— die hohen Gehalte an Є, welche einige Chemiker gefunden haben, finden in diesem Umstande vielleicht eine befriedigende Erklärung).

Die Substanzen erscheinen, in der oben bezeichneten Weise getrocknet, immer als lose zusammenhängende, brüchige oder pulvrig-körnige Massen von mattem, erdigen Ansehen und meist weisser oder grauweisser Farbe; sie können durch gelindes Reiben im Mörser leicht in mehliges, leicht stäubendes Pulver verwandelt werden. —

3) Prüfung der dargestellten Präparate auf ihre Reinheit und Reinigung derselben.

Zur vorläufigen Ermittelung des Grades der Reinheit, in welchem die Leguminpräparate erhalten waren, bediente ich mich folgender Reactionen.

1. Eine Probe wird gepulvert, mit Wasser, dem wenig Kalilösung zugesetzt ist, öfters durchgeschüttelt; sie *löst* sich, ist die Substanz *möglichst rein,* nach einiger Zeit *völlig klar* auf, farblos oder theilweise mit gelblicher oder bräunlicher Farbe; unreine Substanz giebt eine trübe Lösung, die bei ruhigem Stehen einen gallertartig-flockigen Bodensatz abscheidet.

2) Gepulverte Substanz wird einige Minuten lang mit einer Mischung von gleichem Volumen concentrirter, reiner Schwefelsäure und Wasser gekocht. *Reine* Substanz *löst sich* dabei zu einer *klaren*, tief braungelben oder braunrothen Flüssigkeit, welche auch *nach Verdünnen mit Wasser* bei längerem Stehen *völlig klar bleibt;* enthält die Substanz noch einige Mengen fremde Körper: Gummi, Stärke, Cellulose u. a. m., so ist die Lösung auch *nach längerem Kochen trübe* und setzt, mit Wasser verdünnt, bald *schwarzbraune Flocken* ab.

3) Die Lösung der Substanz in kalihaltigem Wasser versetzt man mit 1—2 Tropfen Kupfervitriollösung und etwa noch einigen Tropfen Kalilauge, und schüttelt durcheinander; *reine* Substanz giebt eine völlig klare, schön violette oder röthlichviolette, unreine dagegen eine mehr *blaue*, bisweilen noch durch hellblaue Flocken getrübte Flüssigkeit.

Die Brauchbarkeit und Zuverlässigkeit dieser Reactionen ist vielfach durch einzelne, namentlich Stickstoffbestimmungen, mehrfach auch durch vollständige Analyse der betreffenden Materien, dargethan worden, so dass sie zur Orientirung vollständig ausreichen. Meist bediente ich mich der Kürze halber nur der Reaction 2; sie ist schnell ausgeführt und sehr zuverlässig, indessen wurden häufig alle 3 Reactionen angewandt.

Sobald nun durch diese Proben eine noch erhebliche Beimischung fremder Stoffe in den Präparaten erkannt war, wurde eine weitere Reinigung derselben in der Weise bewirkt, dass man sie, gepulvert, mit kalihaltigem Wasser (0,1—0,2 p.C. Kali enthaltend) in der Kälte behandelte; sie lösten sich darin unter häufigem Durchschütteln binnen 1—2 Tagen auf, mit Zurücklassung der verunreinigenden Stoffe, die gewöhnlich, da die Filtration ungemein langsam *) verlief, durch Decantiren bei niederer Temperatur abgeschieden wurden. Man fällte dann

*) Es ist hierbei nicht unbedingt erforderlich, diese niederen Temperaturen festzuhalten, da die Lösungen bei nicht zu hoher Zimmerwärme Wochen hindurch unverändert bleiben; die Bedingungen für bald eintretende Gährung sind bei dem vorhandenen Grade der Reinheit der Lösungen nicht mehr in dem Maasse gegeben, wie bei frischen Lösungen aus den Samen.

die filtrirte oder möglichst klar abgehobene Flüssigkeit mit wenig Essigsäure.

Bei wiederholten Darstellungen verschiedener Leguminpräparate kürzte ich dieses Verfahren dadurch ab, dass ich die aus der ursprünglichen Lösung gefällten Niederschläge, nachdem sie abfiltrirt und etwas ausgewaschen waren, sofort wieder in Kali-Wasser löste und, wie angegeben, weiter behandelte; sie löste sich in diesem feuchten Zustande leichter und in kurzer Zeit wieder auf.

In einzelnen wenigen Fällen entstanden bei mir Zweifel über die Zweckmässigkeit und Zulässigkeit dieser Reinigungsmethode; da sich z. B. der Niederschlag aus Linsen mit bräunlich-rother Farbe auflöste, entstand in mir Anfangs die Meinung, dass die Substanz selbst durch eine solche schwach wirkende Flüssigkeit zersetzt würde und der später erhaltene Körper ein Zersetzungsprodukt sein könnte. Die Meinung erwiess sich indessen als unbegründet; das Legumin der Linsen löst sich bei dem geringsten Ueberschuss an Alkali mit dieser Farbe auf, ohne irgend eine Zersetzung oder Veränderung in der Zusammensetzung zu erleiden. In der angewandten Verdünnung wirkt Kali, sofern jede stärkere Erwärmung vermieden wird, überhaupt nicht zersetzend auch auf die Leguminsubstanz.

Das Wasser reicher an Kali oder verdünnte Kalilauge anzuwenden, schien mir nicht nützlich, da immer zu befürchten war, dass sie zersetzend einwirken. Selbst die Anwendung von Ammoniak in einigermassen concentrirtem Zustande schliesst die Besorgniss nicht aus, dass die Substanzen verändert werden; ich habe es aus diesem Grunde ebenfalls nie benutzt.

4) Die Analyse der verschiedenen Präparate.

a) Bestimmung der Asche.

Alle von mir dargestellten Präparate von Pflanzen-Caseïn zeigten sich so schwer verbrennlich oder geben vielmehr zuletzt eine so schwer verbrennliche Kohle, dass es mir nicht gelingen wollte, selbst bei sehr vorsichtigem Erhitzen in möglichst niedrig gehaltener und später gesteigerter Temperatur eine irgend wie brauchbare Aschenbestimmung zu erlangen.

Da ich den Grund hierzu in dem Gehalt der Substanzen an Phosphorsäure (oder Phosphor), welche die Kohle zuletzt durchzieht oder inkrustirt, und den Zutritt der Luft ausserordentlich erschwert, vermuthete, so suchte ich nach Mitteln, dieser Wirkung der Phosphorsäure vorzubeugen. Es musste eine Substanz sein, die, in der Hitze unveränderlich, keine Verbrennungsprodukte zurückhielt, jedoch geeignet war, die Phosphorsäure zu binden und sich innig mit der zu veraschenden Substanz mischen zu lassen. *Ich wählte als solche Substanz den basisch phosphorsauren Kalk,* wie man ihn durch Fällung einer sauren Lösung von Knochenasche erhält; durch wiederholtes Auflösen, Fällen und sorgfältiges Auswaschen des Niederschlags erhält man ein hinreichend reines Präparat, das getrocknet und fein gepulvert dem Zwecke recht gut entspricht. Es wurden 2 bis 3 Grm. dieses Salzes, nachdem sie vollständig wasserfrei geglüht und dann gewogen waren, mit den fein gepulverten Substanzen (ca. 1 Grm.) im Platintiegel (durch Umrühren mit einem Glasstäbchen) möglichst innig gemischt, die Mischung dann langsam bei sehr gelinder Hitze verkohlt und darnach so lange schwach geglüht, bis der Rückstand vollständig weiss und kohlenfrei erschien; die darnach *durch Wägung ermittelte Gewichtszunahme* wurde als *Gesammtmenge der Aschenbestandtheile* berechnet.

Der phosphorsaure Kalk nimmt bei der Verbrennung der Substanz *keine* CO_2 *auf* und *verliert*, wie es als sehr wahrscheinlich gelten darf nach den Resultaten zahlreicher Bestimmungen, *keine Phosphorsäure*, nimmt dagegen diese Säure aus den verbrennenden Körpern vollständig auf. Die Gesammtmenge der zur Aschenbestimmung angewandten Verbindung gab beim Auflösen in Salzsäure nicht die kleinste Spur einer Kohlensäureentwicklung zu erkennen.

Es kann übrigens der Gehalt der Leguminpräparate an basischen Mineralkörpern, wenn aus saurer Lösung, mit geringem Ueberschuss an Essigsäure, gefällt wird, nur gering sein; wenigstens muss diess aus den mitzutheilenden Aschen- und Phosphorsäurebestimmungen geschlossen werden. Dass der Gehalt an Alkalien äusserst gering ist, liess sich dadurch nachweisen, dass man den zu Aschenbestimmungen von etwa

14—15 Grm. der verschiedenen Präparate verbrauchten phosphorsauren Kalk auf Alkalien untersuchte; es fanden sich davon nur einige Milligramm. Die Phosphate der alkalischen Erden werden von der durch Essigsäure sauren Flüssigkeit gelöst. Hiermit stimmen die Untersuchungen der Fällungsflüssigkeiten, welche später mitgetheilt werden, überein.

b) Bestimmung von Schwefel und Phosphorsäure (Phosphor).

Diese Bestandtheile wurden nach der bekannten Methode, Schmelzen mit Kalihydrat und Salpeter, bestimmt. Auf etwa 1 Grm. Substanz verwandte man 12 Grm. reines Kalihydrat und 4—5 Grm. Salpeter; man begann die Schmelzung mit ca. 2 Grm. Salpeter und setzte dann die übrige Menge nach und nach hinzu. Der gefällte schwefelsaure Baryt wurde in jedem einzelnen Falle, nachdem er geglüht war, noch mit heisser verdünnter Salzsäure ausgezogen.

Die in der Schmelze enthaltene *Phosphorsäure* fällte man nach Auflösung der Schmelze in Wasser und Ansäuern mit Salzsäure mit Magnesiasulfat und Ammoniak. Da aber diese erste Fällung überschüssige Magnesia enthielt, so wurde wieder in Salzsäure gelöst, nachdem die Flüssigkeit abfiltrirt war, und aufs Neue mit Ammon gefällt; verschiedene Male wurde der erste Niederschlag erst geglüht und gewogen, dann in concentrirter Säure wieder gelöst, die Lösung filtrirt und gefällt. Man beobachtete hierbei Gewichtsverminderungen von 6—13 Milligramm.

Die Schmelzprodukte lösten sich fast immer in *Wasser völlig klar* auf, — selten nur fanden sich wenige in der Lösung schwimmende hell-bräunliche Flocken, — und gaben mit Salzsäure zersetzt unter Zufügung von Ammoniak niemals für sich irgend einen Niederschlag; es darf daraus wohl geschlossen werden, dass die Leguminpräparate keine oder nur Spuren von Magnesia enthielten.

Bei diesen Schmelzungen erschien es mir nützlich, die Mischung von Kalihydrat und Salpeter vor dem Zusatz der Substanz mit wenig Wasser so weit zu erhitzen, dass sie vollständig geschmolzen ist und die in kleine Stückchen zertheilte (nicht gepulverte), auf einmal zugefügte Substanz sofort an-

greift. Mit einem Silberspatel wurde fortdauernd bis zur Beendigung des Prozesses umgerührt.

Da sich die zu untersuchenden Proteïnkörper in *kochender Salzsäure* in kurzer Zeit, bei 15—20 Minuten langem Kochen, *vollständig*, und wenn sie *rein* sind, *klar auflösen*, so glaubte ich die *Phosphorsäurebestimmungen* auch in diesen Lösungen ausführen zu können. Fügt man zu denselben, sobald sie, falls in Folge von Verunreinigungen wenige kohlige Flocken sich darin zeigen, filtrirt sind, Ammoniak in starkem Ueberschuss, so bleiben die braunen Flüssigkeiten klar, auch wenn man sie längere Zeit stehen lässt, geben aber mit Magnesiasulfat einen *geringen Niederschlag*, der nicht immer aus ganz reiner Phosphorsäure-Ammoniak-Magnesia besteht. Ich filtrirte diese Niederschläge nach 24 Stunden ab und wog sie; es ergab sich hieraus, dass sie einen nur *kleinen Theil* der in *den Substanzen vorgefundenen Phosphorsäure enthalten.* Es werden bei Angabe der analytischen Resultate der verschiedenen Präparate die Ergebnisse dieser Bestimmungen mit angeführt werden. Ich glaubte auf diese Art die Menge von Phosphorsäure erfahren zu können, welche in Verbindung mit mineralischen Basen (mit Kalk oder Magnesia) als Verunreinigung noch vorhanden ist.

Wenn ich auch den so ermittelten Zahlen einen grossen Werth nicht beimessen kann, da die Niederschläge nicht völlig rein waren und es bezweifelt werden muss, dass sie nur die an Basen gebundene Phosphorsäure enthalten, so bieten sie doch für einige Schlussfolgerungen gute Anhaltspunkte.

c) Bestimmung von N, Ͼ und H.

Für die Bestimmung des N wurde NH_3 in titrirter Schwefelsäure aufgefangen, welche in 10 C.C. 0,40 Grm. Schwefelsäure enthielt und durch 25 C.C. Kalilauge aus reinem Kalihydrat neutralisirt wurde. Für diese Titrirung verwende ich als Lakmuspräparat ein solches, das nach Vogel's*) Vorschrift bereitet und hiefür sehr geeignet ist. Die Säure färbt sich durch Verbrennungsprodukte wohl etwas gelb, doch wirkt diese Färbung nur wenig störend beim Titriren; nur muss die NH_3 haltige Säure, falls sie trübe ist, durch ein mit Salzsäure

*) Fresenius, Zeitschr. f. analyt. Chem. 1, 466.

gereinigtes Filter filtrirt werden. In zweifelhaften Fällen wurde die Controlbestimmung mit Salzsäure und Platinchlorid in bekannter Weise ausgeführt und zur endgültigen Entscheidung über die Zusammensetzung eines Präparats nur diese Methode angewandt.

Zur Є- und H-Bestimmung wurden die Substanzen, die man meist in Form kleiner Stücke anwandte, im Platinschiffchen mit übergeleitetem Luft-, später Θ-strom verbrannt. Hierbei wurde Luft und Θ, den Erfahrungen von Fresenius*) entsprechend, erst nur zur Bestimmung der Schnelligkeit des Gasstroms, durch ein Fläschchen mit verdünnter Schwefelsäure, dann durch eine 40 Zoll lange Schicht grob gekörnten geschmolzenen Chlorcalciums (in 2 U-Röhren), hiernach durch eine 24zöllige Schicht von Kalihydrat geleitet. Selbst bei sehr vorsichtig ausgeführtem Erhitzen der Substanz im Schiffchen ist ein starkes Aufblähen derselben nicht ganz zu verhüten, es bildet sich dann eine schaumige Kohle; diese aber ist ungemein schwer verbrennlich, selbst im Θgas und es muss anhaltend stark erhitzt werden, bis sie verbrennt. Gewöhnlich bleibt ein sehr geringer Rest, eingeschlossen in die geschmolzene Phosphorsäure oder deren Verbindung, unverbrannt. Um nun die Verbrennung zu erleichtern und eine vollständige Verbrennung sicher herbeizuführen, mischte ich unter die zu analysirende Substanz im Schiffchen, nachdem ich die Anwendbarkeit dieses Verfahrens erprobt hatte, etwas frisch geglühten reinen basisch phosphorsauren Kalk und erreichte damit den Zweck in befriedigender Weise. Da die zugesetzte Verbindung weiss ist, so lässt sich leicht erkennen, ob der Rückstand Є-haltig ist oder nicht. Am besten gelingt so die Verbrennung, wenn die Substanz in fein gepulvertem Zustande angewandt und, nachdem sie (im Schiffchen) gewogen ist, etwas phosphorsaurer Kalk aus einem enghalsigen Glase darauf geschüttet und mittelst eines Platindrahtes gemischt wird; dieselbe lässt sich hiernach leicht so leiten, dass ein Aufschäumen beim Erhitzen nicht stattfindet.

---

*) Fresenius, Zeitschr. f. analyt. Chem. 4, 177.

I. Die Proteïnsubstanz der süssen und bittern Mandeln, gelben und blauen Lupinen.

Dieser Proteïnkörper muss nothwendig von dem der Erbsen, Bohnen etc. unterschieden werden; sie sind nach ihrem gesammten Verhalten, nach ihrer Zusammensetzung und nach den Zersetzungsproducten beim Kochen mit Schwefelsäure ganz und gar verschieden.

a) Süsse Mandeln.

Die von Hülsen befreiten und gröblich zerstossenen Samen wurden mit reinem Wasser extrahirt, die Lösung filtrirt und mit Essigsäure gefällt. Der flockige Niederschlag setzt sich schnell zu Boden, und wurde, nachdem die überstehende Flüssigkeit abgegossen, filtrirt, mit Wasser gewaschen und dann mit Alkohol und Aether behandelt. Beim Uebergiessen mit Alkohol wird die Substanz bröcklich oder krümlich und bildet nach dem Trocknen in der Leere ein völlig weisses, mehliges Pulver. Von 178 Grm. gestossener Mandeln erhielt ich circa 27,5 Grm. Substanz.

Die Resultate der Analyse des Körpers sind folgende. Substanz bei 130° getrocknet.

1) 0,230 Grm. gaben 0,414 CO_2 und 0,1345 H_2O = 0,113 C und 0,01495 H.
2) 0,197 Grm. gaben 0,352 CO_2 und 0,1185 H_2O = 0,096 C und 0,01317 H.
3) 0,197 Grm. gaben 0,354 CO_2 und 0,121 H_2O = 0,0966 C und 0,01344 H.
4) 0,308 Grm. gaben durch Titriren 0,055 N.
5) 0,2885 Grm. gaben 0,827 Platin-Salmiak = 0,0518 N.
6) 0,771 Grm. gaben 0,0205 Asche.
7) 0,793 Grm. gaben 0,0295 $2MgO,PO_5$ = 0,0189 PO_5.
8) 0,997 Grm. gaben 0,032 $\dot{Ba}\ddot{S}$ = 0,0044 S.
9) 0,2944 Grm. eines anderen Präparats gaben bei der N-Analyse: 0,841 Platin-Salmiak = 0,0525 N.

Hiernach ist die Zusammensetzung:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	Mittel
C . .	49,01	48,73	49,01	—	—	—	—	—	—	48,91 p.C.
H . .	6,50	6,63	6,77	—	—	—	—	—	—	6,63 „
N . .	—	—	—	17,86	17,99	—	—	—	17,83	17,89 „
S . .	—	—	—	—	—	—	—	0,44	—	0,44 „
Asche .	—	—	—	—	—	2,66	—	—	—	2,66 „
mit PO_5	—	—	—	—	—	—	2,38	—	—	(2,38) „

Die auf asche- und PO_5-freie Substanz berechnete Zusammensetzung ist hiernach:

C	50,24
H	6,81
N	18,37
S	0,45
O	24,13

b) Bittere Mandeln.

Darstellung wie bei süssen Mandeln. Die reine Substanz ist grauweiss und bildet gleichfalls ein mehliges Pulver.

Zur Analyse bei 130° getrocknet.

1) 0,249 Grm. Substanz gaben 0,4565 CO_2 und 0,150 H_2O = 0,1245 C und 0,0167 H.
2) 0,2795 Grm. Substanz gaben durch Titriren 0,0498 N.
3) 0,300 Grm. Substanz gaben 0,847 Platin-Salmiak = 0,0531 N.
4) 0,942 Grm. Substanz gaben 0,027 BaO,SO_3 = 0,0037 S.
5) 0,8698 Grm. Substanz gaben 0,0107 Asche.
6) 0,953 Grm. Sbst. gaben 0,018 $2MgO,PO_5$ = 0,0115 PO_5.

Hiernach ist die Zusammensetzung:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	Mittel	auf aschefreie Subst. ber.
C . .	50,00	—	—	—	—	—	50,00	50,63
H . .	6,70	—	—	—	—	—	6,70	6,88
N . .	—	17,81	17,70	—	—	—	17,75	17,97
S . .	—	—	—	0,39	—	—	0,39	0,40
Asche .	—	—	—	—	1,23	—	1,23	—
mit PO_5	—	—	—	—	(1,20)	—	(1,20)	—
O . .	—	—	—	—	—	—	—	24,12

c) Gelbe Lupinen (Lupinus luteus).

Die Proteïnkörper dieser, in so grossen Mengen erbauten Samen, sind bis jetzt nicht untersucht worden.

Die gepulverten Samen *reagiren stark sauer,* ebenso die

Flüssigkeit, welche beim Behandeln mit destillirtem Wasser entsteht und wird von diesem allein eine nur geringe Menge des Proteïnkörpers gelöst, da Essigsäure auch nach einigen Stunden nur wenig Substanz fällt. Setzt man aber zu dem mit Wasser vermischten Pulver nach und nach und unter heftigem Umrühren so viel Kali, bis eine bleibende schwach alkalische Reaction wahrzunehmen ist, so giebt die Flüssigkeit, nachdem sie durch Decantiren geklärt, dann filtrirt ist, bei Zusatz von Essigsäure beträchtliche Mengen eines Niederschlags. Die Fällung setzt sich rasch ab, so dass die überstehende Flüssigkeit schon nach einigen Stunden abgegossen werden kann; wird dann filtrirt, mit Wasser gewaschen und darnach mit Weingeist behandelt, so verwandelt sich die dichte Substanz in eine krümliche oder bröckliche Masse, die mit Alkohol, dann mit Aether gereinigt und in der Leere über Schwefelsäure getrocknet ein gelblichweisses, etwas zusammenbackendes Pulver darstellt.

Um bei 500 Grm. gepulverter Lupinen die alkalische Reaction zu erhalten, war der Zusatz von 7,5 Grm. Kalihydrat = 6,3 Grm. Kali erforderlich. Die Essigsäure darf nicht in grossem Ueberschuss hinzugefügt werden, da die Substanz sich in stark saurer Flüssigkeit leicht und in grösserer Menge auflöst.

Zur Gewinnung der Substanz in möglichst grosser Reinheit, löste ich nochmals in kalihaltigem Wasser (4 Grm. Kalihydrat auf 100 Grm. gelöst in 2 Liter Wasser), filtrirte dann und fällte mit Essigsäure vorsichtig bis zur Bildung eines grossflockigen, schnell sich absetzenden Niederschlags, den ich dann in gewöhnlicher Weise weiter behandelte.

Man erhält beträchtliche Mengen des Körpers, je nach der Reinheit desselben 15—20 p.C. der angewendeten Lupinen; 500 Grm. gaben mir ca. 101 Grm. nicht ganz reine Substanz, andere 400 Grm. gaben 62 Grm., also ca. 15 p.C. reine Substanz, 1000 Grm. gaben 170 Grm. ziemlich reine Substanz.

Die Resultate der Analyse sind folgende:

1) 0,1865 Grm. gaben 0,343 $\text{Ꞓ}\Theta_2$ und 0,1165 $H_2\Theta$ = 0,0935 Ꞓ und 0,01294 H.

2) 0,312 Grm. gaben 0,916 Platin-Salmiak = 0,0574 N.

3) 0,973 Grm. gaben 0,066 BaO,SO_3 = 0,039 S.

4) 1,018 Grm. gaben 0,023 $2MgO,PO_5$ = 0,0147 PO_5.

5) 0,827 Grm. gaben 0,012 Asche.

Ein anderes Präparat gab:

6) 0,2075 Grm. gaben 0,381 ЄΘ$_2$ und 0,1255 H_2Θ = 0,1039 Є und 0,01395 H.

7) 0,205 Grm. gaben durch Titriren 0,0366 N.

8) 1,013 Grm. gaben 0,0645 BaO,SO_3 = 0,0088 S.

Es berechnet sich hieraus:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	Mittel	auf aschefreie Subst. ber.
Є . .	50,13	—	—	—	—	50,07	—	—	50,10	50,83
H . .	6,93	—	—	—	—	6,72	—	—	6,82	6,92
N . .	—	18,4	—	—	—	—	17,85	—	18,12	18,40
S . .	—	—	0,93	—	—	—	—	0,87	0,90	0,91
Asche .	—	—	—	1,45	—	—	—	—	1,45	—
mit PO_5	—	—	—	—	1,44	—	—	—	(1,44)	—
Θ . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	23,24

Dieser Proteïnkörper ist nach seiner Zusammensetzung und den meisten seiner Eigenschaften dem der Mandeln so ähnlich, dass die Annahme nahe gelegt wird, beide seien identisch; da *ersterer* aber *doppelt so viel Schwefel enthält*, als *letzterer*, so kann eine vollkommene Identität nicht wohl behauptet, sondern nur angenommen werden, dass sie sich sehr nahe stehen und wesentlich vielleicht nur durch den Gehalt an Schwefel unterscheiden. Einstweilen bis ich Näheres über das Verhältniss derselben zu einander festgestellt habe, sollen dieselben als gleichartig betrachtet werden.

Zur näheren Charakteristik der Substanz der Lupinen mögen noch folgende Angaben dienen. Sie löst sich in sehr geringer Menge in kaltem Wasser, schüttelt man dieselbe anhaltend mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur und filtrirt alsdann, so geben Gerbsäure oder Galläpfeltinctur eine geringe Trübung, das Millon'sche Reagens eine sehr schwache Reaction. Die Löslichkeit scheint beim Kochen nicht grösser zu sein. Sehr leicht und ohne zersetzt zu werden, löst sich die Substanz in sehr verdünnten Lösungen von Kali, Natron und Ammoniak; die Lösung ist gelblich gefärbt; Säuren, bis zur schwach sauren Reaction hinzugefügt, fällen sie daraus

unverändert. Auch die basischen Alkalisalze der Phosphorsäure sind gute Lösungsmittel, gleich wie die neutralen kohlensauren Alkalien.

Verdünnte Essigsäure löst schon in der Kälte leicht in namhafter und in um so grösserer Menge, je concentrirter sie ist; beim Kochen werden auch von verdünnter Säure grössere Mengen völlig klar zu einer schwach gelblich gefärbten und beim Erkalten klar bleibenden Flüssigkeit, aus welcher durch Absättigen mit Alkalien bis zur schwach sauren Reaction ursprüngliche Substanz gefällt wird, gelöst. Aehnlich der Essigsäure verhält sich die Weinsäure.

Schwefelsäure, verdünnt mit dem gleichen Volumen Wasser, giebt nach kurzem Kochen eine schwach röthlichbraun gefärbte, klare Lösung, die nach dem Verdünnen mit Wasser und Erkalten gelblich ist und völlig klar bleibt. Mit concentrirter Salzsäure erhält man beim Erwärmen im Wasserbade bald eine schwach violettblaue klare Flüssigkeit.

Im frischgefällten Zustande oder trocken mit Wasser durchfeuchtet, zeigt sich die Substanz sehr klebrig und giebt bei langsamer Verdunstung des Wassers an der Luft oder über Schwefelsäure eine gelbliche, glashelle, klare, der Unterlage fest anhaftende Masse, die sich leicht wieder in kalihaltigem Wasser und in Essigsäure löst. Beim Erhitzen schmilzt sie sehr bald, zersetzt sich dann unter starkem Schäumen mit Zurücklassung schwierig verbrennender Kohle.

Sehr bemerkenswerth ist die Zersetzung beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, wobei wie bei den Kleber-Proteïnstoffen *Glutaminsäure* (5—6 p.C. der angewandten Substanz) entsteht und neben anderen noch nicht näher untersuchten Körpern die Säure, welche auch Erbsen-Legumin liefert und die ich *Leguminsäure* nannte. Beziehentlich dieser Zersetzung verweise ich auf eine besondere Mittheilung.

Die angegebenen Reactionen und Eigenschaften des Proteïnkörpers lassen kaum verkennen, dass derselbe viel Aehnlichkeit hat mit dem Gliadin oder Pflanzenleim; insbesondere wird durch den Nachweis der Glutaminsäure unter seinen Zersetzungsproducten die Ansicht, derselbe sei ein den *Kleberproteïnstoffen*, speciell *dem Gliadin nahestehender Körper* in

hohem Grade unterstützt. Bis jetzt habe ich freilich nur für die Lupinensubstanz die Bildung dieser Säure nachgewiesen und die Untersuchung bei Mandeln auf spätere Zeit vertagen müssen; man darf aber bei so grosser Aehnlichkeit der Materien wohl vermuthen, es werde die Substanz der Mandeln auch die gleichen Zersetzungsproducte liefern.

Gestützt nun auf die Ansicht, dass der Proteïnkörper der gelben Lupinen und Mandeln der Gruppe der Kleberproteïnstoffe angehöre, bringe ich für denselben, da er bis jetzt noch namenlos ist, den Namen *Conglutin* in Vorschlag.

Wenn man aus der verdünnten alkalischen Lösung des Conglutins der Lupinen mit Essigsäure vorsichtig bis zur Bildung eines grossflockigen schnell sich absetzenden Niederschlags gefällt hat, so bewirkt ein weiterer Zusatz von Säure die Ausscheidung eines weniger dichten flockigen Körpers, der eine Verbindung des Conglutins mit Essigsäure zu sein scheint. Die Analyse desselben ergab 48,6 p.C. C, 6,60 H und 17,96 N, also einen etwas niedrigeren C- und H-Gehalt.

d) Blaue Lupine.

Die Samen der gleichfalls häufig angebauten blaublühenden Lupine.

Das Pulver der Samen und die wässerige Lösung derselben reagirt stark sauer, es ist aber auf ein gleiches Gewicht weniger Kali zur Neutralisation erforderlich als bei gelben Lupinen. Wasser löst nur wenig daraus, beträchtliche Mengen jedoch nach Zusatz von Kali bis zur alkalischen Reaction. Bei Behandlung von 200 Grm. mit reinem Wasser erhielt ich durch Fällung mit Essigsäure nur 6,2 Grm. nicht sehr reine Substanz mit einem N-Gehalt von 15,4 p.C.

Die Fällung aus alkalischer Lösung wurde nach vorausgegangener Reinigung mit Alkohol und Aether, wieder in kalihaltigem Wasser gelöst uud darnach die Substanz durch entsprechenden Zusatz von Säure in 2 Portionen gefällt, die ich mit 1. und 2. Fällung bezeichne. Beide Niederschläge sind weniger dicht und voluminöser als die Substanz der gelben Lupinen und vollkommen weiss. In ihrem Verhalten

von dem Conglutin der letzteren kaum verschieden, zeigen sie doch eine etwas andere Zusammensetzung, sind aber wahrscheinlich nur als weniger reines Conglutin, dessen Reindarstellung nicht gelungen ist, anzusehen.

Als analytische Ergebnisse erhielt ich

von Fällung I.

1) 0,201 Grm. gaben 0,367 CO_2 und 0,125 H_2O = 0,1001 C und 0,0139 H.

2) 0,218 Grm. gaben 0,394 CO_2 und 0,133 H_2O = 0,1074 C und 0,0148 H.

3) 0,2375 Grm. gaben 0,620 Platin-Salmiak = 0,0389 N.

4) 1,063 Grm. gaben 0,034 schwefels. Baryt = 0,00466 S.

5) 0,791 Grm. gaben 0,019 $2MgO,PO_5$ = 0,0121 PO_5.

6) 0,846 Grm. gaben 0,0145 Asche.

Darnach ist die procentige Zusammensetzung:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	Mittel	Ber. auf Asche und PO_5-freie Substanz
C . .	49,80	49,26	—	—	—	—	49,53	50,66
H . .	6,91	6,79	—	—	—	—	6,85	7,03
N . .	—	—	16,37	—	—	—	16,37	16,65
S . .	—	—	—	0,44	—	—	0,44	0,45
Asche .	—	—	—	—	—	1,71	1,71	—
mit PO_5	—	—	—	—	1,53	—	(1,53)	—
O . .	—	—	—	—	—	—	—	25,21

Die II. Fällung gab

48,58 C, 6,57 H, 16,55 N, zeigte sich also geringhaltiger an C und H, als die erste Fällung.

Ich versuchte nun die Darstellung einer reineren Substanz durch Auflösen in starker Essigsäure, in welcher sich die Masse leicht bis auf einen nicht bedeutenden Rest, der abfiltrirt wurde, auflöste und fällte mit Kali, so, dass die Flüssigkeit schwach sauer blieb. In dem erhaltenen Niederschlage fand ich 17,17 p.C. N. — Ferner wiederholte ich mit der Fällung I die Auflösung in Kali und theilweise Ausfällung mit Säure und erhielt von der ersten Ausscheidung 16,83, von der zweiten 17,2 p.C. N. — Es scheint demnach, dass man durch die bezeichneten Verfahren eine N-reichere Substanz darzustellen im Stande ist; ich habe die Versuche aber bis jetzt nicht weiter fortgesetzt.

Ich lasse nun noch eine tabellarische Uebersicht der Analysen des Conglutins aus Mandeln und Lupinen folgen, wobei zum Vergleich die Analysen von Dumas und Cahours und Norton aufgeführt sind.

	Gef. *Süsse Mandeln.*				*Bittre Mandeln.*	*Gelbe*	*Blaue Lupinen.*
	Ritthausen	Dumas und Cahours	Norton*) a.	b.	Ritthausen	R.	R.
Є	50,24	50,94	50,50	49,16	50,63	50,83	50,66
H	6,81	6,72	6,56	6,51	6,88	6,92	7,03
N	18,37	18,93	17,33	17,43	17,97	18,40	16,65
Θ	24,13 }	23,41	24,24	24,27	24,12	23,24	25,21
S	0,45 }		0,32	0,41	0,40	0,91	0,45
			(P 1,05)	(2,21)			

In dieser Uebersicht sind nur die auf asche- und phosphorsäurefreie Substanz berechneten Analysen enthalten; man kann aber die Frage aufwerfen, ob nicht ein Theil der Phosphorsäure in näherer Beziehung oder in inniger Verbindung zum Conglutin stehe? Ich löste, um hierüber eine Ansicht zu gewinnen, Substanz der bittern Mandeln und gelben Lupinen in grossem Ueberschuss von Salzsäure durch etwa halbstündiges Kochen, übersättigte die klare Lösung, nachdem sie erkaltet war, mit Ammoniak und fügte, als sie keinen Niederschlag gab, Magnesialösung hinzu. Die nun entstandene geringe Fällung filtrirte ich nach 24 Stunden ab. Es wurden erhalten von

1,039 Grm. Substanz der *bittern Mandeln*	1,055 Grm. Substanz der *gelben Lupinen*
0,005 Grm.	0,008 Grm. Niederschlag
= 0,0032 „ PO_5	0,0051 „ PO_5
= 0,31 p.C. PO_5	0,48 p.C. PO_5.

Es blieb demnach von der PO_5 in Lösung, wurde resp. nicht gefällt

0,89 p.C.	0,96 p.C.

*) a) Vor dem Kochen mit Aether und Alkohol in starkem Ammon gelöst; enthielt 0,17 p.C. Asche.

b) Nicht in Ammon gelöst; enthielt 0,55 p.C. Asche.

(Fortsetzung folgt.)

IX.

Das Rothholz aus den Fabriken des Vereins für chemische Industrie in Mainz.

Von

R. Fresenius.

Fr. Knapp sagt in seinem Lehrbuche der chemischen Technologie, 3. Aufl. I, 218, nachdem er die von Violette ermittelten Resultate über die Verkohlung des Holzes bei verschiedenen Temperaturen mitgetheilt hat:

„Es bestehen mithin zwischen Holz und Schwarzkohle Producte, welche dem Wirkungswerthe der letzteren fast gleichkommen bei einer um die Hälfte höheren Ausbeute. Diese Producte sind die sogenannten *Rothkohlen* und entsprechen einer Verkohlung, bei welcher 60—70 p.C. vom Gewicht des Holzes ausgetrieben werden. Diese Rothkohlen sind rothbraun von Farbe und Strich und nach Berthier wenig hygroskopisch. Sie haben vielfach die Aufmerksamkeit der Techniker auf sich gezogen, ohne dass jedoch Resultate von bleibendem Werthe daraus hervorgegangen wären. So einleuchtend nämlich die Sache an sich ist, so gross ist die Schwierigkeit, im Grossen, eine Rothkohle von einem bestimmten Kohlungszustande in gleichmässiger Beschaffenheit zu erzeugen.“

Diese Schwierigkeit ist als überwunden zu betrachten, denn der Verein für chemische Industrie in Mainz producirt ein solches Zwischenproduct zwischen Holz und Schwarzkohlen unter dem Namen „Rothholz“ schon seit etwa einem Jahre in immer grösseren Quantitäten und von so gleichmässiger Beschaffenheit, wie sich solche bei einem derartigen Verkohlungsproduct überhaupt nur erwarten liess.

Wie sich aus dem Folgenden ergeben wird, ist die Verkohlung bei dem Rothholze nicht ganz so weit getrieben als diess bei den Producten geschah, welche man bisher als Rothkohle bezeichnete, und es war daher zweckmässig, dass der neuen Waare auch ein neuer Name, das heisst der Name Rothholz, gegeben wurde.

1) Eigenschaften des Rothholzes.

Das Rothholz aus der genannten Bezugsquelle ist aus Buchenholz dargestellt; es hat, wenn man von der Farbe absieht, noch ganz des Ansehen des Holzes. Es lässt sich wie dieses spalten, schneiden, sägen, raspeln etc. Der Widerstand, den es beim Zerbrechen leistet, ist jedoch geringer als der des unverkohlten Holzes. Die Farbe ist auf der frischen Spaltfläche vollkommen gleichmässig und zwar glänzend braun, zum Rothbraunen neigend; auf der Aussenseite sind die Scheite etwas dunkler, auch färben diese Aussenflächen etwas ab, während diess bei den Spaltflächen durchaus nicht der Fall ist. Auf Papier macht ein Stift von Rothholz nur bei starkem Aufdrücken einen schwachen braunen Strich, auf mattem Porzellan einen etwas stärkeren. —

Von Wasser wird das Rothholz nur schwer benetzt, so dass auf eine horizontale Rothholz-Spaltfläche gebrachte Wassertropfen darauf stehen bleiben und nicht wie auf einer Buchenholzspaltfläche bald zerfliessen.

Das specifische Gewicht des Rothholzes, d. h. seine Dichtigkeit als ganzes Stück, die lufterfüllten Zwischenräume mitgerechnet, ist bedeutend geringer, als das des Buchenholzes und beträgt im mittleren Durchschnitt 0,54, während ich das spec. Gew. vollkommen lufttrocknen Buchenscheitholzes zu 0,654 fand.

Die Bestimmungen wurden mit gewogenen Stücken von etwa 20 Grm. ausgeführt, welche einen dünnen Ueberzug von Paraffin erhielten, dessen Gewicht bestimmt wurde. Man ermittelte, wie viel Wasser durch die Stücke verdrängt wurde, und nahm natürlich bei der Berechnung auf das durch die geringe Paraffinmenge verdrängte Wasser Rücksicht.

Das Rothholz ist sehr wenig hygroskopisch. Ein Stück Rothholz im Gewichte von 34,219 Grm. 48 Stunden lang bei 17° C. in einem zu $^1/_3$ mit Wasser gefüllten Kolben so aufgehängt, dass es nicht in das Wasser tauchte, nahm nur um 0,559 Grm. zu, somit um 1,63 p.C.

Beim Liegen an der Luft gab das Rothholz das aufgenommene Wasser wieder vollständig ab, und schon nach we-

nigen Tagen hatte es sein ursprüngliches Gewicht wieder angenommen.

Legt man Rothholz andauernd in Wasser, so nimmt es allmählich eine etwas grössere Menge desselben auf, aber auch das so aufgesaugte wird beim Liegen an der Luft ziemlich rasch wieder abgegeben.

Das Rothholz ist weit entzündlicher als das trockenste Buchenholz. Ein nicht allzu dicker Rothholzspan lässt sich mit Hülfe eines Zündhölzchens entzünden und brennt mit Leichtigkeit weiter. Beim Verbrennungsacte entwickelt das Rothholz zunächst und relativ rasch eine grosse Masse brennbarer Gase, welche mit leuchtender Flamme verbrennen, und verwandelt sich in glühende Holzkohlen, welche dann weiter verbrennen.

2) Chemische Zusammensetzung des Rothholzes.

Das frisch dargestellte Rothholz ist wasserfrei, solches aber, welches längere Zeit hindurch an der Luft gelegen hat, also lufttrockenes Rothholz, enthält eine geringe Menge Wasser. 1,3194 Grm. Rothholz in kleinen Splittern verloren, 10 Stunden hindurch bei 110° C. getrocknet, 0,0592 Grm., entsprechend 4,487 p.C. hygroskopischer Feuchtigkeit (worin 0,4986 p.C. Wasserstoff). Zum Behufe der Elementaranalyse wurde das lufttrockene Rothholz in reinem Sauerstoffgas verbrannt. Die Verbrennungsproducte strichen über eine lange Schicht gekörnten glühenden Kupferoxyd's, bevor sie in die Absorptionsapparate gelangten.

Bei drei Versuchen wurden folgende Zahlen erhalten:

	Angewandtes Rothholz	Erhaltene Kohlensäure	Erhaltenes Wasser
1)	0,1940	0,3746	0,1070
2)	0,2037	0,3940	0,1140
3)	0,3155	0,6074	0,1839

Daraus berechnen sich folgende Gehalte an Kohlenstoff und Wasserstoff in Procenten:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	52,66	52,75	52,51
Wasserstoff . . .	6,13	6,22	6,48

oder im Mittel:

Kohlenstoff . .	52,64
Wasserstoff . .	6,28

Beim Verbrennen im Platintiegel lieferten 25 Grm. Rothholz 0,1225 Grm. Asche oder 0,490 p.C.

Diese 0,1225 Grm. Asche enthielten 0,0158 Grm. Kohlensäure, somit beträgt die Kohlensäure in der Asche, bezogen auf 100 Theile Rothholz, 0,06321 Theile, entsprechend Kohlenstoff 0,0172 Theile. Dieser in der Asche in Gestalt von Kohlensäure zurückgehaltene Kohlenstoff ist somit dem gefundenen mittleren Kohlenstoffgehalt noch zuzurechnen, während von dem gefundenen Wasserstoff der abzuziehen ist, welcher dem hygroskopischen Wasser angehört, nämlich 0,4986, wenn der in organischer Substanz vorhandene Wasserstoff resultiren soll.

Mit Berücksichtigung dieser Correcturen ergibt sich alsdann für das lufttrockene Rothholz folgende procentische Zusammensetzung:

Kohlenstoff	52,66
Wasserstoff	5,78
Sauerstoff nebst Spuren von Stickstoff	36,64
Kohlensäurefreie Asche	0,43
Wasser	4,49
	100,00

3) Wärmeeffect des Rothholzes aus der Elementaranalyse berechnet und verglichen mit dem des lufttrockenen Buchenholzes.

Wenn schon es bekannt, dass die Berechnung des Wärmeeffects aus der Elementaranalyse der Brennstoffe die Sicherheit nicht bietet, welche man ihr früher beilegte*), so gibt sie doch Annäherungswerthe und vergleichbare Zahlen, wenn die Effecte chemisch ähnlicher Brennstoffe nach denselben Principien berechnet werden. Aus diesem Grunde sollen die so sich ergebenden Wärmeeffecte des Rothholzes mit denen des lufttrockenen Buchenholzes (*Fagus sylvatica*) verglichen werden. Das letztere enthält aschen- und wasserfrei im Mittel der Analysen von Schödler und Petersen, von Chevandier und von Baer:

Kohlenstoff	48,88
Wasserstoff	6,12
Sauerstoff	45,00
	100,00

*) Vergl. Knapp a. a. O. S. 298 u. f.

Lufttrockenes Buchenholz, wie es gewöhnlich als Brennmaterial benutzt wird, mit 20 p.C. Wasser und Asche, enthält somit in 100 Theilen:

Kohlenstoff	39,10
Wasserstoff	4,90
Sauerstoff	36,00
Wasser und Asche . .	20,00
	100,00

a) *Absoluter Wärme-Effect.*

Da die 36,00 p.C. Sauerstoff, welche das lufttrockene Buchenholz enthält, 4,50 Wasserstoff zur Wasserbildung verlangen, so bleiben für den Heizeffect nur übrig die 39,10 p.C. Kohlenstoff, und 0,40 p.C. Wasserstoff, welche, wenn man den absoluten Wärmeeffect des Kohlenstoffs zu 8080 und den des Wasserstoffs zu 34462 annimmt, 3297 Wärmeeinheiten liefern, von denen die abzuziehen sind, welche durch Ueberführung des vorhandenen und erzeugten Wassers in Wasserdampf verloren gehen, nämlich 6,52 (Wasser + $^9/_8$ O) = 394 W. E.

Ein Gewichtstheil lufttrockenes Buchenholz übt somit einen Heizeffect von 2903 (C = 8080) oder von 0,36 (C = 1) aus.

Berechnen wir nun den absoluten Wärme-Effect des lufttrockenen Rothholzes nach denselben Principien, so erhalten wir 4371 Wärmeeinheiten (C = 8080) oder 0,541 (C = 1). Der Wärme-Effect, den man mit *gleichen Gewichtstheilen* lufttrockenen Buchenholzes und lufttrockenen Rothholzes zu erzielen vermag, verhält sich somit wie 1 (Buchenholz): 1,5 (Rothholz), und man muss somit der Theorie nach 150 Pfund lufttrockenes Buchenholz aufwenden, um den Effect von 100 Pfund lufttrockenem Rothholz zu erreichen.

b) *Specifischer Wärme-Effect.*

Derselbe repräsentirt bekanntlich die Wärmemenge, welche ein bestimmtes *Volumen* eines Brennmaterials bei seiner vollständigen Verbrennung entwickelt, und wird durch das Product ausgedrückt, welches man erhält, wenn man das spec. Gew. des Brennmaterials mit dem absoluten Wärme-Effect multiplicirt.

Derselbe ist somit für Rothholz:

0,54 × 4371 = 2360.

Für lufttrockenes Buchenholz:

0,654 × 2903 = 1899.

Der Wärmeeffect, den man mit gleichen Raumtheilen lufttrocknen Buchenholzes und Rothholzes zu erzielen vermag, verhält sich somit wie 1 (Buchenholz): 1,243 (Rothholz), und man muss somit der Theorie nach in runden Zahlen 1 1/4 Stecken oder Klafter lufttrocknes Buchenholz aufwenden, um den Effect von 1 Stecken oder Klafter Rothholz zu erreichen.

c) *Pyrometrischer Wärme-Effect oder Verbrennungstemperatur.*

Denkt man sich, dass 1 Kilogramm lufttrockenes Buchenholz, von der zuvor angenommenen Zusammensetzung, auf Kosten der gerade nöthigen Menge atmosphärischer Luft verbrannt wird, so werden als zu erhitzende Gase erhalten:

1,43 Kilogrm. Kohlensäure,
0,64 „ Wasserdampf,
3,58 „ Stickstoff.

Multiplicirt man diese Mengen mit der specifischen Wärme der betreffenden Gase (und zwar habe ich bei den Berechnungen die von de la Roche und Berard ermittelten Werthe zu Grunde gelegt, wonach die specifische Wärme der Kohlensäure 0,221, die des Wasserdampfes 0,847, die des Stickgases 0,275 und die des Sauerstoffs 0,236 ist), so erhält man als Summe 1,842, und dividirt man mit dieser in 2903, den absoluten Wärmeeffect, so erhält man als pyrometrischen Effect des lufttrocknen Buchenholzes 1575° C.

Geht man dagegen von der Annahme aus, dass noch ein weiteres, dem zum vollständigen Verbrennen theoretisch nothwendigen Volum gleiches Volum atmosphärischer Luft aufgewandt werden müsse, um den Zweck der vollständigen Verbrennung wirklich zu erreichen, so sind bei obiger Annahme weiter zu erhitzen 1,07 Kilogrm. Sauerstoff und 3,58 Stickstoff. Nach Multiplication mit den betreffenden Zahlen für die specifische Wärme erhält man alsdann 3,079 und durch Division dieser Zahl in 2903 als pyrometrischen Effect 943° C.

Beim Verbrennen von 1 Kilogrm. Rothholz von obiger Zusammensetzung mit der theoretisch nöthigen Luftmenge erhält man als zu erhitzende Gase 1,93 Kilogrm. Kohlensäure — 0,56 Kilogrm. Wasserdampf und 4,99 Kilogrm. Stickgas. Durch Multiplication mit den bezüglichen die specifische Wärme ausdrückenden Zahlen erhält man 2,272 und durch Division dieser Zahl in 4371 (den absoluten Wärme-Effect) erhält man als pyrometrischen Wärme-Effect des Rothholzes 1924° C.

Bei Annahme der doppelten Luftmenge sind weiter zu erhitzen 1,5 Kilogrm. Sauerstoff und 4,99 Stickstoff. Nach Multiplication mit den die spec. Wärme ausdrückenden Zahlen erhält man somit 4,001 und durch Division in 4371 als pyrometrischen Wärme-Effect 1093° C.

Bei Annahme der zum Verbrennen der Theorie nach nöthigen Luftmenge übertrifft somit die beim Verbrennen des Rothholzes erzeugte Hitze die beim Verbrennen lufttrocknen Buchenholzes um 349° C, bei Annahme der doppelten Luftmenge um 150° C.

Bei der Unsicherheit, wie viel überschüssige Luft factisch mit erhitzt werden muss, um die vollständige Verbrennung eines Brennmaterials herbeizuführen, und bei der Verschiedenheit der Angaben über die spec. Wärme des Wasserdampfs (0,847 nach de la Roche und Berard — 0,475 nach Regnault) haben die durch solche Berechnungen ermittelten Zahlen nur einen relativ geringen Werth; sie genügen aber jedenfalls um darzuthun, dass die Temperatur, welche durch Verbrennen von Rothholz auftritt, wesentlich höher ist, als die durch Verbrennen lufttrockenen Buchenholzes zu erzielende.

4) Praktische Versuche, um den Heizwerth des Rothholzes mit dem von lufttrockenem Buchenholze zu vergleichen.

Um den in gewöhnlichen Feuerungen factisch zu erzielenden Heizeffect des Rothholzes mit dem lufttrocknen Buchenholzes zu vergleichen, stellte ich zunächst einen Versuch an unter Benutzung eines viereckigen kupfernen Kessels von 120 Cm. Länge, 60 Cm. Breite und 25 Cm. Tiefe, der in meinem Laboratorium zur Darstellung von destillirtem Wasser und zu-

gleich (da er eingesetzte Schränkchen enthält) zum Trocknen bei 100° C. und auf seiner horizontalen Oberfläche zu Digestionen etc. dient.

Die Feuerung befindet sich in der Art unter dem Kessel, dass dessen ganze untere Fläche der Länge nach von der Flamme bestrichen wird; die Verbrennungsproducte streichen alsdann unter einem Sandbade von 120 Cm. Länge, 60 Cm. Breite und 5 Cm. Tiefe hin und gelangen erst dann in den Kamin.

Der Kessel wurde zu zwei Drittel mit Wasser gefüllt und dieses mit Steinkohlen zum Sieden erhitzt, bis die Destillation in gewöhnlichem Gange war. Man entfernte jetzt die Steinkohlen und verbrannte unter dem Kessel nach und nach 30 Pfund besten lufttrocknen Buchenholzes und zwar so, dass die Destillation des Wassers in möglichst gleichmässigem Gange blieb. Nachdem die 30 Pfund Holz verbrannt waren, was nach Ablauf von 3 Stunden und 25 Minuten der Fall war, wurde das erhaltene destillirte Wasser gemessen; es betrug 22 Liter. Nebenbei wurde auch die Temperatur des Sandbades bestimmt, welches von den abgehenden Verbrennungsproducten bestrichen wurde und zwar mittelst eines Thermometers, welches in den Sand eingesetzt war und während dieses und des folgenden Versuches an derselben Stelle eingesetzt blieb.

Nach Ablauf von je 15 Minuten wurde der Thermometerstand notirt und es ergab sich so für die ganze Dauer des Versuchs eine mittlere Temperatur des Sandbades von 133,2° C.

Würden die angewandten 30 Pfund Holz vollständig verbrannt und alle erzeugte Hitze zur Verdampfung von Wasser verwandt worden sein, so hätte — wenn man den oben ermittelten absoluten Wärme-Effect für das bei diesem Versuche angewandte Holz gelten lässt — die Menge des erhaltenen destillirten Wassers 79,2 Liter betragen müssen. Es haben also nur 27,8 p.C. der durch Verbrennung des Holzes erzeugten Wärme (vollständige Verbrennung vorausgesetzt) zur Wasserverdampfung gedient, der Rest heizte das Sandbad, den Kamin oder ging durch Ausstrahlung und Ableitung verloren.

Der Versuch wurde nun in ganz gleicher Weise wiederholt, aber anstatt der 30 Pfund lufttrocknen Buchenholzes 30 Pfund Rothholz verwandt. Mit dieser Menge liess sich die Destillation $4^3/_4$ Stunden hindurch in sehr gutem Gange erhalten. — Die Menge des destillirten Wassers betrug 40,5 Liter, die mittlere Temperatur des Sandbades 112,1° C. Der Theorie nach hätten mit 30 Pfund Rothholz unter den beim Holze angeführten Voraussetzungen 119,25 Liter Wasser verdampft werden können, somit haben von der beim Verbrennen des Rothholzes im Ganzen erzeugten Wärme 34 p.C. zur Wasserverdampfung gedient, der Rest zur Heizung des Sandbades, Kamins etc.

Es verhält sich somit die Verdampfungskraft des lufttrocknen Buchenholzes zu der des Rothholzes, bei dem benutzten Destillirapparate, wie 54,32 : 100.

Ein zweiter analoger Versuch wurde mit einer runden Destillirblase vorgenommen, deren Zinnhelm abgenommen war, so dass das Wasser frei verdampfen konnte.

Der Kessel mit Wasser von 100° C. zu zwei Drittel gefüllt, wurde bedeckt gewogen und dann 10 Pfund lufttrocknes Buchenholz darunter verbrannt, so dass das Wasser stets im Sieden blieb. Der Versuch dauerte $1^1/_2$ Stunden. Der Kessel wurde nunmehr wieder bedeckt und gewogen; es fand sich, dass 13 Pfund Wasser verdampft waren. Derselbe Versuch mit 10 Pfund Rothholz dauerte $2^1/_6$ Stunden und lieferte eine Wasserverdampfung von 24 Pfund. Es verhielt sich somit auch bei diesem Apparate die Verdampfungskraft des lufttrocknen Buchenholzes zu der des Rothholzes fast genau wie bei dem vorigen, nämlich wie 54,17 : 100.

Man erkennt somit, dass der bei verschiedenen Feuerungen praktisch sich ergebende Heizeffect, dem des Holzes gegenüber, sich noch weit günstiger stellt, als diess die Vergleichung der absoluten Wärmeeffecte erschliessen lässt, und zwar offenbar desshalb, weil in den gewöhnlichen Feuerungen vollständige Verbrennung bei Holz schwerer zu erreichen ist als bei Rothholz, und weil zweitens bei der an Wasserdampf reichen Holzflamme unter sonst gleichen Verhältnissen eine weit grössere Wärmemenge in den Schornstein gelangt als beim Verbrennen

des Rothholzes, wie man diess aus der Vergleichung der Sandbadtemperaturen bei den erstgenannten Versuchen recht deutlich ersieht, denn die Sandbaderhitzung repräsentirt ja gewissermassen schon verlorene Wärme.

5) Praktische Verwendung des Rothholzes.

Da der Verein für chemische Industrie in Mainz 1 Vol. Rothholz zu demselben Preise liefert, welchen 1 Vol. lufttrockenes Buchenholz hat, so ergiebt sich zunächst, dass das Rothholz ein *billigeres* Brennmaterial ist als das Buchenholz, weil man bei seiner Verwendung mit gleichem Geldaufwande weit grösseren Heizeffect erzielen kann. Gegenwärtig kostet in Mainz, frei ins Haus geliefert, 1 Vol. geschnittenes Buchenholz gleich 1200 Pfund 11 fl., und ebenso viel, frei ins Haus geliefert, ein gleiches Volum Rothholz gleich 920 Pfund.

Nach diesen Preisen hätten die beiden ersten in 4 genannten Versuchen aufgewandten 30 Pfund Holz, womit 22 Liter destillirtes Wasser erhalten wurden, 16,5 Kreuzer, und die 30 Pfund Rothholz, welche 40,5 Liter Wasser lieferten 21,5 Kreuzer gekostet; somit kommen auf 10 Liter destillirtes Wasser beim Brennen von Buchenholz 7,5 Kreuzer, beim Brennen von Rothholz dagegen nur 5,3 Kreuzer.

Das Rothholz ist ferner ein äusserst *bequemes* Brennmaterial, weil es sich so leicht entzünden lässt, dass das Anmachen von Feuer jeder Art mit Hülfe desselben ausserordentlich leicht ist, und weil man bei Verwendung in eisernen Oefen oder Heerden ein kleines Scheit nach dem andern anlegen kann, ohne fürchten zu müssen, dass das Feuer erlischt. Seine Leichtentzündlichkeit und die Raschheit, mit der es ohne weiteres in den vollen Verbrennungsprocess eintritt, macht es namentlich in solchen Fällen ausserordentlich angenehm, in denen man die Feuerwirkung, sei es in Heerden oder Oefen, geschwind herbeizuführen wünscht, und die Gleichmässigkeit seines Verbrennens lässt es namentlich für Thon- und sogenannte Porcellanöfen sehr geeignet erscheinen, weil bei diesen der Zeitpunkt, bei welchem die Ofenthüre zugeschraubt, beziehungsweise die Klappe geschlossen werden kann, sehr leicht und sicher zu treffen ist.

Das Rothholz empfiehlt sich auch als leicht *transportabeles* Brennmaterial, sei es im Hinblick auf Eisenbahn- oder sonstigen Achsen-Transport, sei es in Betreff des Transports aus dem Holzstall oder Keller in Küche und Zimmer, sofern bei gleichem factisch zur Verwendung kommenden Heizeffect das dazu erforderliche Rothholz kaum mehr als halb so viel wiegt, als Buchenholz. Das Rothholz ist weiter *ein sehr haltbares und leicht aufzubewahrendes* Brennmaterial, da es dem Vermodern und Verstocken gar nicht ausgesetzt, und sehr wenig hygroskopisch ist.

Es kann daher ebensogut im Keller wie im Holzstalle aufbewahrt werden, und selbst solches, welches im Freien liegt, und von Regen ganz durchnässt ist, erscheint schon nach wenigen trocknen Tagen zum Brennen wieder wohl geeignet.

Das Rothholz ist endlich als *intensive Hitze erzeugendes* Brennmaterial für viele industrielle Zwecke höchst geeignet und zwar überall da, wo man auf Holzfeuerung angewiesen ist und hoher Hitzgrade bedarf.

Diese liefert es weit besser und sicherer als das beste gedörrte Holz, und es eignet sich daher das Rothholz namentlich auch zur Verwendung in Brennöfen für Porzellan etc.

Auch die Eisenhüttenindustrie kann davon grossen Vortheil ziehen, da die Erfahrung bereits mit voller Sicherheit dargethan hat, dass beim Holzkohlen-Hochofenbetrieb ein gewisser Theil der Holzkohlen durch klein geschnittenes Rothholz mit erheblicher Kostenersparung ersetzt werden kann.

Wiesbaden, den 16. Jan. 1868.

X.

Mittheilungen aus dem analytischen Laboratorium in Zürich.

I. Ueber die Constitution der Phenylschwefelsäure *).

Von

G. Städeler.

Die Phenylschwefelsäure: $\text{Є}_6H_6S\Theta_4$ entsteht auf gleiche Weise aus dem Phenol, wie die Aethylschwefelsäure aus dem Weingeist, und man nimmt desshalb an, dass beide Körper gleiche Constitution besitzen, obwohl die Eigenschaften des Phenols und des Weingeists einerseits, und die der Aethylschwefelsäure und der Phenylschwefelsäure andererseits sehr wenig Uebereinstimmung zeigen. Viel wahrscheinlicher war es für mich, dass die Phenylschwefelsäure der Isäthionsäure entsprechend zusammengesetzt sei, und dass sie in demselben Verhältniss zur Salicylsäure stehe, wie die Isäthionsäure zur Milchsäure:

$$\Theta\left\{\begin{matrix}\text{Є}_2H_4\,.\,S\Theta_2\\ H \qquad\quad H\end{matrix}\right\}\Theta \qquad\qquad \Theta\left\{\begin{matrix}\text{Є}_2H_4\,.\,\text{Є}\Theta\\ H \qquad\quad H\end{matrix}\right\}\Theta$$

Isäthionsäure — Milchsäure

$$\Theta\left\{\begin{matrix}\text{Є}_6H_4\,.\,S\Theta_2\\ H \qquad\quad H\end{matrix}\right\}\Theta \qquad\qquad \Theta\left\{\begin{matrix}\text{Є}_6H_4\,.\,\text{Є}\Theta\\ H \qquad\quad H\end{matrix}\right\}\Theta$$

Phenylschwefelsäure — Salicylsäure

Schon die grosse Beständigkeit der Phenylschwefelsäure und ihrer Salze, so wie das völlig gleiche Verhalten der Phenylschwefelsäure und der Salicylsäure gegen Eisenchlorid sprachen für das angedeutete Verhältniss. Im Uebrigen war meine Ansicht leicht experimentell zu prüfen. Steht die Phenylschwefelsäure der Salicylsäure in der That so nahe, wie es die Formeln ausdrücken, haben wir sie als eine Salicylsäure anzusehen, in welcher das Carbonyl durch Sulfuryl vertreten ist, so muss die Phenylschwefelsäure 1) auf gleiche Weise aus Phenol und

*) Vierteljahrschrift der naturf. Gesellschaft in Zürich. Juli 1867.

Schwefelsäureanhydrid sich bilden lassen, wie die Salicylsäure aus Phenol und Kohlensäureanhydrid, 2) müssen durch Substitution von 2 Wasserstoffatomen Salze mit 2 At. Base darstellbar sein, und 3) muss sie in eine der Sulfosalicylsäure entsprechend zusammengesetzte Disulfonsäure verwandelt werden können.

Ich liess zunächst von Herrn Klunge, der mir bei der vorliegenden Arbeit sehr wesentliche Hülfe geleistet hat, eine grössere Quantität phenylschwefelsauren Baryt darstellen. Farbloses krystallinisches Phenol wurde mit dem $1^1/_2$fachen Gewicht concentr. Schwefelsäure vermischt und geschüttelt, bis keine freiwillige Erhitzung mehr wahrgenommen wurde, dann 12 Stunden bei Seite gestellt, mit kohlensaurem Baryt gesättigt, und das Filtrat zur Krystallisation verdampft. Der Krystallbrei wurde durch Pressen von der etwas alkalisch reagirenden Mutterlauge befreit und durch Umkrystallisiren gereinigt. Das Salz schoss jetzt in Drusen von durchschnittlich 1" Durchmesser an, die aus einem Gewebe von langen haarfeinen Nadeln bestanden, völlig neutral reagirten und $2^1/_4$ Thl. Wasser von 15° zur Lösung bedurften. Die Lösung wurde selbst bei grösster Verdünnung durch Eisenchlorid prachtvoll violett gefärbt, genau so, wie die Lösung der Salicylsäure und ihrer Salze.

Der phenylschwefelsaure Baryt enthält ursprünglich 5 Aeq. Wasser, aber er verwittert äusserst rasch, und man findet diesen Wassergehalt annähernd nur dann, wenn man grosse Drusen zur Analyse benutzt, und diese zuvor von der verwitterten Kruste befreit. (Gefunden 14, 14,55 und 14,84 statt 15,71 p.C. Wasser). Untersucht man die verwitterten Krusten oder lässt man kleinere Drusen einige Zeit an der Luft liegen, so stimmen die analytischen Resultate mit Laurent's Beobachtungen überein. Die Formel:

$$\Theta\left\{\begin{matrix}\mathrm{C_6H_4 . S\Theta_2} \\ \mathrm{H \quad . \quad Ba}\end{matrix}\right\}\Theta + 3\mathrm{aq.}$$

verlangt 25,51 p.C. Baryum und 10,06 p.C. Wasser. Gefunden wurden 25,49 p.C. Baryum und 10,04, 10,07 p.C. Wasser.

Lässt man das zerriebene Salz sehr lange an der Luft liegen, so schreitet die Verwitterung noch weiter fort. In

einem solchen Falle wurden nur 8,48 p.C. Wasser gefunden. Stellt man das zerriebene Salz über Schwefelsäure, so entweicht das Wasser ziemlich bald fast vollständig.

Nachdem ich mich durch die vorstehenden Versuche mit den Eigenschaften des phenylschwefelsauren Baryts näher bekannt gemacht hatte, liess ich Schwefelsäureanhydrid auf Phenol einwirken. Bei einer so starken Säure schien mir die Mitwirkung von Natrium überflüssig zu sein. In einem mit Wasser abgekühlten Kolben, welcher krystallinisches Phenol enthielt, wurden so lange die Dämpfe von Schwefelsäureanhydrid geleitet, bis die Krystalle zu einem farblosen Syrup zerflossen waren. Nach vierundzwanzigstündigem Stehen des verschlossenen Kolbens wurde mit Wasser verdünnt und die milchige nach Phenol riechende Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryt gesättigt. Das klare Filtrat lieferte beim Verdunsten einen Krystallbrei, der deutlich nach Phenol roch und durch eine anhängende Barytverbindung des Phenols, selbst nach wiederholtem Umkrystallisiren, stark alkalisch reagirte. Zur Reinigung wurde die Krystallmasse in Wasser gelöst, mit verdünnter Schwefelsäure bis zur schwach sauren Reaction versetzt, dann das frei gewordene Phenol durch Erhitzen entfernt, und die filtrirte Flüssigkeit zur Krystallisation verdunstet. Es schossen jetzt dieselben aus zarten Nadeln bestehenden Drusen an, wie man sie bei der gewöhnlichen Darstellung des phenylschwefelsauren Baryts erhält. Die Krystalle reagirten vollkommen neutral, gaben mit Eisenchlorid ein prachtvolles Violett, und enthielten im lufttrocknen Zustande 10,15 p.C. Wasser und 25,39 und 25,46 p.C. Baryum.

Aus der Analyse und allen Eigenschaften der erhaltenen Verbindung geht hervor, dass das Phenol durch Schwefelsäureanhydrid und durch Schwefelsäurehydrat in dieselbe Säure übergeführt wird, in Phenylschwefelsäure.

Ich versuchte nun eine Verbindung der Phenylschwefelsäure mit 2 At. Baryum*) darzustellen, indem ich genau so verfuhr, wie Piria zur Darstellung des sog. neutralen salicylsauren Baryts. Ich vermischte eine warme concentrirte Lösung

*) Ba = 68,5.

des gewöhnlichen Barytsalzes mit einer heiss gesättigten Barytlösung, worauf sich sofort ein schwerer, aus mikroskopischen Kügelchen bestehender Niederschlag abschied, der nach dem Erkalten der Flüssigkeit gesammelt und mit kohlensäurefreiem Wasser gewaschen wurde. Die Verbindung war sehr schwer löslich und reagirte stark alkalisch. Sie war dem neutralen salicylsauren Baryt entsprechend zusammengesetzt und enthielt auch dieselbe Menge Wasser:

$$\Theta\left\{\begin{matrix} \mathrm{C_6H_4} \frown \mathrm{S\Theta_2} \\ \mathrm{Ba} \qquad \mathrm{Ba} \end{matrix}\right\}\Theta + 4\mathrm{aq}.$$

Die Formel verlangt 39,71 p.C. Baryum, gefunden wurden 39,79 p.C. Von dem Krystallwasser entwichen 3 Aeq. (berechnet 7,88, gefunden 7,34 p.C.) bei 150°. Das vierte Aequivalent wird sehr hartnäckig zurückgehalten. Der ganze Krystallwassergehalt beträgt 10,43 p.C. Die Gewichtsabnahme bei 225° betrug 9,76 p.C.

Vermischt man die Lösung des Salzes mit Eisenchlorid, so tritt ebenfalls violette Färbung ein, aber weniger schön, und allmählich scheidet sich etwas Eisenoxyd ab.

Dieses Salz spricht entschieden gegen die bisher für die Phenylschwefelsäure angenommene Formel: $\left.\begin{matrix} \mathrm{S\Theta_2} \\ \mathrm{H.C_6H_5} \end{matrix}\right\}\Theta_2$.
Wäre diese Formel richtig, so könnte ein Salz von der gefundenen Zusammensetzung nicht existiren.

Die Phenylschwefelsäure, oder besser *Phenylensulfonsäure*, enthält offenbar, ebenso wie die Salicylsäure (Phenylcarbonsäure), 2 Hydroxylatome, von denen das eine mit Sulfuryl, das andere mit Phenylen verbunden ist. Dem entsprechend reagiren die Salze mit 1 At. Base neutral, die mit 2 At. Base alkalisch.

Es konnte jetzt keinem Zweifel mehr unterliegen, dass sich auch eine der Sulfosalicylsäure entsprechende Disulfonsäure werde darstellen lassen. Diese Säure entsteht in der That sehr leicht. Man braucht nur Phenylensulfonsäure oder ihr Barytsalz mit concentrirter Schwefelsäure zu erhitzen, dann mit Wasser zu verdünnen und mit kohlensaurem Baryt zu sättigen, so schiesst beim Verdampfen das Barytsalz der

neuen Säure an. Vom phenylensulfonsauren Baryt unterscheidet sich dieses Salz schon durch seine Form, seine geringere Löslichkeit (es bedarf bei 15° 5,1 Th. Wasser zur Lösung), und sein Verhalten gegen Eisenchlorid, wodurch es nicht violett, sondern rubinroth gefärbt wird. Ich nenne diese Säure *Phenetyldisulfonsäure*, da sie das vom Benzol abstammende trivalente Radical Phenetyl*) enthält, das mit zwei seiner Valenzen an zwei Sulfurylatome gebunden ist. Die Bildung der Säure aus der Phenylensulfonsäure ergiebt sich aus folgender Gleichung:

$$\Theta\left\{\begin{matrix}C_6H_4 . S\Theta_2 \\ H \qquad\quad H\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}S\Theta_2 \\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2 = H_2\Theta + \Theta\left\{\begin{matrix}C_6H_3 . 2S\Theta_2 \\ H \qquad\quad H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$$

Phenylensulfonsäure — Phenetyldisulfonsäure

Um die Säure in grösserer Menge darzustellen, habe ich Phenol mit dem 10fachen Gewicht concentrirter Schwefelsäure vermischt, und die Mischung einige Stunden auf dem Wasserbade oder kürzere Zeit über freiem Feuer auf etwa 200° erhitzt. Darauf wurde mit Wasser verdünnt, mit kohlensaurem Baryt gesättigt und das Filtrat zur Krystallisation verdampft. Der phenetyldisulfonsaure Baryt schoss dann in kurzen dicken Prismen an, die gewöhnlich zu Drusen oder Krusten verwachsen waren, und durch einmaliges Umkrystallisiren vollkommen rein erhalten werden konnten. Am schönsten erhielt ich das Salz, als ich aus den neutral reagirenden Krystallen ein saures Salz darzustellen versuchte, indem ich die zerriebenen Krystalle unter Erwärmen in soviel Normalschwefelsäure löste, als zur Bindung der Hälfte des Baryts erforderlich war. Beim Erkalten der filtrirten Lösung krystallisirte das neutral reagirende Salz in grossen glas- und perlmutterglänzenden ob-

*) Benzol: $C_6H_6^0$, Phenyl: $C_6H_5{}'$, Phenylen: $C_6H_4{}''$, Phenetyl: $C_6H_3{}'''$, Phenetylen: $C_6H_2{}''''$. — Das Phenetyl ist das Radical der sogenannten Pyrogallussäure, für die der Name *Gallin* passender sein dürfte; mit einer Valenz an Carbonyl gebunden, bildet es das Radical der Oxysalicylsäure. Die Carbonylverbindung des Phenetylens ist das Radical der Gallussäure:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_3 \\ H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3 \qquad \Theta_2\left\{\begin{matrix}C_6H_3 . C\Theta \\ H_2 \qquad\quad H\end{matrix}\right\}\Theta \qquad \Theta_3\left\{\begin{matrix}C_6H_2 . C\Theta \\ H_3 \qquad\quad H\end{matrix}\right\}\Theta$$

Gallin — Oxysalicylsäure — Gallussäure

longen Tafeln mit zugeschärften Rändern, welche als Combination der vorherrschenden Längsflächen mit einem orthorhombischen Prisma von nahe 120° und mit einem stumpfen Längsdoma angesehen werden können, woran auch noch die Basisflächen vorkommen. — Ein saures Barytsalz scheint nicht zu existiren; als die Krystallisation des neutral reagirenden Salzes beendigt war, blieb fast reine Phenetyldisulfonsäure zurück.

Die Analyse des Salzes führte zu der Formel:

$$\Theta\left\{\begin{matrix} \Theta_6H_3.2S\Theta_2 \\ H \quad\quad Ba_2 \end{matrix}\right\}\Theta_2 + 8aq.$$

Sie verlangt 29,72 p.C. Baryum, 13,88 Schwefel und 15,62 Wasser. Im Mittel von vier sehr nahe übereinstimmenden Analysen (Salze von verschiedener Darstellung) wurden 29,65 p.C. Baryum, 13,93 Schwefel und 15,45 Wasser gefunden. Zur Austreibung des ganzen Wassergehaltes musste auf 225° erhitzt werden. Zwischen 100 und 120° entweichen 7 Aeq. Wasser.

Kocht man eine Lösung des phenetyldisulfonsauren Baryts mit kohlensaurem Baryt, so wird Baryt aufgenommen uud man erhält ein alkalisch reagirendes Filtrat. Etwas von diesem alkalischen Salze bildet sich auch schon beim Sättigen der erhitzten Mischung von Phenol und Schwefelsäure mit kohlensaurem Baryt und in Folge dessen pflegen die vom phenetyldisulfonsauren Baryt getrennten Mutterlaugen stets alkalisch zu reagiren.

Dampft man diese Laugen auf ein kleines Volumen ein, so erhält man eine sehr unansehnliche Krystallisation, und in einem Falle hatte sich soviel von dem alkalisch reagirenden Salze gebildet, dass es mir gelang, dasselbe zu isoliren. Die Salzmasse wurde durch Pressen von der Mutterlauge befreit und der Rückstand wiederholt mit wenig Wasser behandelt. In die Lösung ging hauptsächlich neutraler phenetyldisulfonsaurer Baryt, und es blieb ein pulverförmiges Salz zurück, das auch in siedendem Wasser schwer löslich war, stark alkalisch reagirte, und durch Eisenchlorid auf gleiche Weise gefärbt wurde, wie das neutral reagirende Salz.

Aus der Analyse ergab sich, dass in dem pulverförmigen Salze auch das dritte Wasserstoffatom der Phenetyldisulfon-

säure durch Baryum vertreten war. Die Zusammensetzung der lufttrocknen Verbindung entsprach der Formel:

$$\Theta\left\{\begin{matrix}\mathrm{C_6H_3 . 2S\Theta_2} \\ \mathrm{Ba \quad\quad Ba_2}\end{matrix}\right\}\Theta_2 + 6\mathrm{aq}.$$

Sie verlangt 40,34 p.C. Baryum, 12,56 Schwefel und 10,60 Wasser. Gefunden wurden 40,40 p.C. Baryum (Mittel von 2 Bestimmungen) und 12,48 p.C. Schwefel. Bei 170° verliert das Salz 4 Aeq. Wasser (berechnet 7,07, gefunden 7,03 p.C.), und es bleibt ein Salz mit 2 Aeq. Wasser zurück, das nur schwierig den ganzen Wassergehalt verliert. Bei 225° betrug die Gewichtsabnahme 9,73 statt 10,60 p.C.

Die auffallende Erscheinung, dass dieses schwerlösliche Salz in die Mutterlauge übergeht, erklärt sich daraus, dass dasselbe in ansehnlicher Menge von dem neutralen Salz gelöst wird. Ob dabei eine Verbindung von bestimmtem Aequivalentverhältniss entsteht, habe ich nicht untersucht.

Ein anderer Weg zur Darstellung des Salzes besteht darin, dass man eine heisse concentrirte Lösung des neutralen phenetyldisulfonsauren Baryts mit einer heiss gesättigten Barytlösung vermischt. Das sich alsbald abscheidende undeutlich krystallinische Salz enthält aber nur 3 Aeq. Krystallwasser, von denen 2 Aeq. ebenfalls bei 170° zurückgehalten werden.

Das lufttrockene Salz enthielt im Mittel von 2 Bestimmungen 42,63 p.C. Baryum und verlor bei 170° 1,9 p.C. Wasser. Nach der Formel:

$$\Theta\left\{\begin{matrix}\mathrm{C_6H_3 . 2S\Theta_2} \\ \mathrm{Ba \quad\quad Ba_2}\end{matrix}\right\}\Theta_2 + 3\mathrm{aq}.$$

muss es 42,5 p.C. Baryum enthalten und bei 170° mussten 1,86 p.C. Wasser entweichen.

Die freie Phenetyldisulfonsäure habe ich aus dem lufttrocknen neutralen Barytsalz durch Zersetzen mit der berechneten Menge Normalschwefelsäure dargestellt. Lässt man das Filtrat an der Luft verdunsten, so erhält man einen dünnflüssigen Syrup, der über Schwefelsäure rasch an Consistenz zunimmt, worauf die Krystallisation genau so beginnt, wie Mendius die Krystallisation der Sulfosalicylsäure beschreibt. Es bilden sich lange farblose seideglänzende Nadeln, die sehr

regelmässig von einem gemeinsamen Mittelpunkt auslaufen. Nach wenigen Tagen verschwindet der Syrup vollständig und das Ganze ist in eine harte weisse Krystallmasse verwandelt.

Die Phenetyldisulfonsäure ist in hohem Grade hygroskopisch, sie zerfliesst sofort an der Luft, und eignet sich desshalb nicht für die Analyse. Von absolutem Weingeist wird sie reichlich, aber etwas langsam gelöst, in absolutem Aether ist sie unlöslich.

Die wässerige Lösung der Säure giebt mit Eisenchlorid dieselbe rubinrothe Färbung wie das Barytsalz, während die weingeistige Lösung violett gefärbt wird, genau so wie die Lösung der Phenylensulfonsäure, und die Farbe bleibt dieselbe auf Zusatz von Wasser. Ich muss es vorläufig dahingestellt sein lassen, ob durch Einwirkung des Weingeistes eine Reduction zu Phenylensulfonsäure stattfindet, es wäre diess sehr merkwürdig, da die Phenetyldisulfonsäure ebenso wie die Phenylensulfonsäure mit Wasser gekocht werden kann, ohne sich zu zersetzen.

Die Phenetyldisulfonsäure ist dieselbe Säure, die soeben Weinhold im Juliheft der Annalen der Chemie unter dem Namen Oxyphenylendisulfonsäure: $2HO.(C_{12}H_4O_2)''\left[\begin{matrix}S_2O_4\\S_2O_4\end{matrix}\right]O_2$, beschrieben hat. Da aus meiner Untersuchung hervorgeht, dass die Säure 3 durch basische Radicale vertretbare Wasserstoffatome enthält, so konnte ich den von Weinhold vorgeschlagenen Namen, der nur für die von ihm aufgestellte Formel passt, nicht annehmen.

Ich glaube, das die von mir angestellten Versuche ausreichend sind, um darzuthun, dass die Phenylensulfonsäure (Phenylschwefelsäure) nicht der Aethylschwefelsäure, sondern der Isäthionsäure zur Seite steht, dass sie also als eine Salicylsäure angesehen werden muss, in welcher das Carbonyl durch Sulfuryl vertreten ist. Auffallend ist es nur, dass es Mendius*) nicht gelang, Salze der Sulfosalicylsäure mit 3 At. Base darzustellen; die Möglichkeit der Existenz solcher Salze stellt er übrigens nicht in Abrede (S. 50 u. 60), und bei

---

*) Ann. d. Chem. **103**, 39.

seinem Versuche ein basisches Barytsalz darzustellen, konnte dieses durch die einwirkende Kohlensäure wieder zerstört werden. Die Bildung der Sulfosalicylsäure spricht jedenfalls dafür, dass sie 3 vertretbare Wasserstoffatome enthält:

$$\Theta\left\{\begin{matrix}\mathrm{C_6H_4}.\mathrm{C\Theta} \\ \mathrm{H} \qquad \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta + \mathrm{S\Theta_2\Theta} = \Theta\left\{\begin{matrix}\mathrm{C_6H_3}.(\mathrm{S\Theta_2}.\mathrm{C\Theta}) \\ \mathrm{H} \qquad\qquad \mathrm{H_2}\end{matrix}\right\}\Theta_2$$

Salicylsäure Sulfosalicylsäure

Ich gedenke einige neue Versuche über die Verbindungsfähigkeit dieser Säure mit Basen anzustellen, und hoffe darüber bald berichten zu können.

II. Vorläufige Notiz über den Anisaldehyd.

Von

G. Städeler.

Leitet man die Dämpfe, welche sich bei der Darstellung der Anissäure aus Anisöl, chromsaurem Kali und Schwefelsäure nach der Vorschrift von Ladenburg und Fitz*) entwickeln, durch einen Kühler, so sammeln sich in der Vorlage ölförmige Tropfen an, die aus unverändertem Anisöl und etwas Anisaldehyd bestehen. Mässigt man die Oxydation durch stärkeres Verdünnen der Schwefelsäure und reichlicheren Zusatz von Anisöl, so zerfällt dasselbe nach folgender Gleichung in Essigsäure und Anisaldehyd:

$$\Theta\left\{\begin{matrix}\mathrm{C_6H_4}.\mathrm{CH_2} \\ \mathrm{CH_3} \quad \mathrm{C_2H_3}\end{matrix}\right\} + 3\Theta = \left.\begin{matrix}\mathrm{CH_3}.\mathrm{C\Theta} \\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta + \Theta\left\{\begin{matrix}\mathrm{C_6H_4}.\mathrm{C\Theta} \\ \mathrm{CH_3} \quad \mathrm{H}\end{matrix}\right\}$$

Anisöl Essigsäure Anisaldehyd

Die Atomengruppe $\mathrm{C_2H_3}$, die bei dieser Oxydation zur Bildung von Essigsäure Veranlassung giebt, kann Vinyl oder Acetenyl sein. Möglicherweise beruhen die beiden Hauptmodificationen des Anethols, die flüssige und krystallinische, auf der Verschiedenheit dieses Radicals.

Man könnte übrigens die Atomengruppe $\left.\begin{matrix}\mathrm{CH_2} \\ \mathrm{C_2H_3}\end{matrix}\right\} = \mathrm{C_3H_5}$ auch als Allyl auffassen, es würde sich dann ein sehr einfacher Zusammenhang zwischen Phenol, Anisol und Anethol ergeben, wie aus den folgenden Formeln hervorgeht.

---

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. **141**, 248.

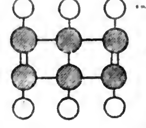
$$\left.\begin{matrix} H.C_6H_4 \\ H \end{matrix}\right\}\Theta \qquad \left.\begin{matrix} H.C_6H_4 \\ CH_3 \end{matrix}\right\}\Theta \qquad \left.\begin{matrix} C_3H_5.C_6H_4 \\ CH_3 \end{matrix}\right\}\Theta$$

Phenol Anisol Anethol

Die isomeren Modificationen des Anethols würden dann von der Stellung des Allyls im Benzolkern *) abhängen.

---

*) Was das Benzol anbetrifft, so bin ich der Ansicht, dass darin *alle* Kohlenstoffatome mit 3 ihrer Valenzen unter einander verbunden



sind, wie es die nebenstehende graphische Formel andeutet. Aber jedes der beiden mittleren Kohlenstoffatome steht in directer Verbindung mit 3 benachbarten Kohlenstoffatomen, während die 4 äusseren mit nur zwei benachbarten Kohlenstoffatomen verbunden sind. Bei dieser Verschiedenheit in der gegenseitigen Bindung der Kohlenstoffatome ist es klar, dass, übereinstimmend mit der Beobachtung, zwei Monochlorbenzole und zwei Pentachlorbenzole existiren müssen, was nach Kekulé's Auffassung des Benzolkerns nicht möglich sein würde. Dem entsprechend könnten auch zwei Phenole existiren. Im gewöhnlichen Phenol ist ohne Zweifel eines der 4 äusseren Kohlenstoffatome mit Hydroxyl verbunden; wird der Wasserstoff der 3 übrigen gleichwerthigen Kohlenstoffatome durch $N\Theta_2$ ersetzt, so entsteht die Pikrinsäure.

Auch zwei Benzoësäuren würden denkbar sein. Existirt aber, wie es den Anschein hat, nur eine Benzoësäure und nur eine Gallussäure, so muss in der Benzoësäure der Wasserstoff eines der vier äusseren Kohlenstoffatome des Benzols durch den Kohlensäurerest $C\Theta_2H$ vertreten sein, während in der Gallussäure gleichzeitig die 3 übrigen gleichwerthigen Kohlenstoffatome mit Hydroxyl verbunden sind. Die beiden noch übrigen Wasserstoffatome der Gallussäure (also die Wasserstoffatome der beiden mittleren Kohlenstoffatome in der obigen Benzolformel) lassen sich, nach Hlasiwetz leicht durch Halogene substituiren, aber es gelang ihm nicht sie durch Hydroxyl zu ersetzen. Sollten jene beiden Wasserstoffatome des Benzols überhaupt nicht durch Hydroxyl vertreten werden können, so würde nur ein Phenol möglich sein und von der Benzoësäure würden sich nicht mehr als 3 Monoxysäuren und 3 Dioxysäuren ableiten lassen.

Das Chinon und seine Abkömmlinge enthalten nach meiner Ansicht nicht mehr den unveränderten Benzolkern; die Verbindung der beiden mittleren Kohlenstoffatome ist hier durch Zwischenlagerung eines Sauerstoffatoms aufgehoben. Bei dieser Anordnung der Atome stellt sich eine nahe Beziehung zwischen Chinon und Aceton heraus, und in der That liefern ja auch, wie ich früher gezeigt habe, Chinasäure und Chinon bei der Einwirkung von Salzsäure und chlorsaurem Kali eine ansehnliche Menge von gechlortem Aceton.

Eine gute Ausbeute an Anisaldehyd erhält man, wenn man 1 Th. käufliches Anisöl in eine Mischung von 3 Th. chromsaurem Kali, $4^1/_2$ Th. Schwefelsäure und 12 Th. Wasser einträgt, und unter allmählichem weiteren Zusatz von Wasser so lange destillirt, als das Destillat noch milchig übergeht. Das Destillat wird rectificirt und der ausgeschiedene Anisaldehyd durch Behandeln mit zweifach schwefligsaurem Natron von beigemengtem Anisöl getrennt.

Bei dem angegebenen Verhältniss wird immer etwas Anissäure als Nebenproduct erhalten und häufig bleibt etwas Chromsäure unzersetzt. Ein noch besseres Verhältniss dürfte desshalb 1 Th. Anisöl, 2 Th. Schwefelsäure und 8 Th. Wasser sein.

Herr Rossel ist gegenwärtig in meinem Laboratorium mit der Darstellung des Anisaldehyds in grösserem Maassstabe und mit der Untersuchung einiger Derivate desselben beschäftigt. Die von ihm erlangten Resultate werden bald mitgetheilt werden.

III. Darstellung des übermangansauren Kalis.

Von

G. Städeler.

Stellt man das übermangansaure Kali in üblicher Weise durch Erhitzen einer stark verdünnten Lösung von mangansaurem Kali dar, so geht bekanntlich $^1/_3$ der Mangansäure unter Bildung von Mangansuperoxydhydrat verloren:

$$\underbrace{3MnK_2O_4}_{\text{mangansaures Kali}} + 3H_2O = 4KHO + \underbrace{MnH_2O_3}_{\text{Mangansuperoxydhydrat}} + \underbrace{2MnKO_4}_{\text{übermangansaures Kali}}.$$

Zweckmässiger ist es, das bei der Zersetzung frei werdende Kali durch Zusatz von Salzsäure in Chlorkalium zu verwandeln, die Bildung des übermangansauren Salzes findet dann ohne Anwendung von Wärme und selbst bei grosser Concentration der Lösung statt, man hat also weit weniger Flüssigkeit zu verdampfen, aber der bedeutende Verlust an Mangansäure wird nicht vermieden.

Am vortheilhaftesten ist es desshalb, das mangansaure

Kali durch Einwirkung von Chlor in übermangansaures Kali überzuführen. Es ist dazu nur verhältnissmässig wenig Chlor erforderlich und die Beendigung der Reaction ist durch den Farbenwechsel leicht zu erkennen.

$$\underbrace{MnK_2O_4}_{\text{mangansaures Kali}} + Cl = KCl + \underbrace{MnKO_4}_{\text{übermangansaures Kali}}.$$

Das mit gehöriger Sorgfalt bereitete rohe mangansaure Kali wird im gepulverten Zustande in einem Kolben mit dem gleichen Gewicht Wasser übergossen und einige Stunden zum Aufweichen bei Seite gestellt. Dann setzt man noch ebensoviel Wasser hinzu und leitet unter häufigem Umschütteln so lange Chlorgas hinein, bis die grüne Farbe verschwunden und die Flüssigkeit roth geworden ist. Man verdünnt nun mit dem vierfachen Volumen Wasser und verdampft die geklärte oder durch Glaspulver filtrirte Lösung über freiem Feuer auf ungefähr $^1/_5$ ihres Volums, worauf das übermangansaure Kali grösstentheils anschiesst. Durch einmaliges Umkrystallisiren wird das Salz vollständig rein und in grossen Krystallen erhalten. Nach wiederholten Versuchen, die ich von den Herren Kind und Klunge habe anstellen lassen, beträgt die durchschnittliche Ausbeute 90 p.C. vom Gewicht des angewandten Braunsteins.

IV. Zur Frage über die Zuckerbildung in der Leber.

Von

Dr. Albert Eulenburg,

Privatdocent in Berlin.

Bekanntlich machte vor einigen Jahren W. Pavy — zuerst 1858 *) und in weiterer Ausführung 1862 **) — die überraschende Angabe, dass der Zuckerbefund in der Leber in den fundamentalen A. Bernard'schen Versuchen als Leichenerscheinung zu betrachten sei, und dass in der Leber überhaupt prämortal unter normalen Verhältnissen kein Zucker producirt werde, respective die Leber des gesunden lebenden

*) Guy's hospital reports 1858, IV, p. 291.

**) Researches on the nature and treatment of diabetes, London 1862.

Thieres keinen solchen enthalte. Diese Entdeckung war einigermassen geeignet, die verfrühten Hoffnungen, welche sich an die Bernard'schen Versuche sowohl für ein besseres Verständniss der physiologischen Leberfunction als auch für die Pathogenese des Diabetes geknüpft hatten, im Keim zu zerstören. Es ist daher begreiflich, dass man die Angaben Pavy's anfänglich mit entschiedenem Misstrauen aufnahm und längere Zeit fast ganz ignorirte, obwohl sich bald darauf auch Meissner*) auf Grund mehrerer Versuche für die Richtigkeit derselben aussprach. Neuerdings hat nun Ritter**) unter Meissner's Leitung die Pavy'schen Versuche, hauptsächlich an Kaninchen, wiederholt und durchaus bestätigt gefunden. Das von ihm eingeschlagene Verfahren bestand darin, dass das ausgeschnittene oder ausgerissene Leberstück, in möglichst kleine Stücke zerschnitten, möglichst rasch in nahe stehendes, fortwährend im Sieden erhaltenes Wasser gebracht wurde. Das so bereitete Extract wurde nach Zusatz einer kleinen Menge Essigsäure filtrirt und auf Zucker geprüft. Die Probe geschah in der Weise, dass „zu dem gewöhnlich noch heissen Extract zuerst eine kleine Menge schwefelsaure Kupferlösung, darauf Aetzkali gesetzt und das Gemisch zum Sieden erhitzt wurde.“ Das Ergebniss dieser Versuche war, mit Ausnahme eines einzigen Falles (vergl. unten): „das die an Glykogen reiche Leber des gesunden lebenden Kaninchens keine Spur von Zucker enthält, dass aber in derselben sofort nach dem Tode die Zuckerbildung beginnt“ (p. 72).

Bei einigen Versuchen, welche ich im verflossenen Sommer im Laboratorium des Herrn Prof. Städeler ebenfalls an Kaninchen anstellte, und wobei ich auf das Genaueste den Vorschriften Ritter's gefolgt war, erhielt ich zu meiner Ueberraschung mehrmals eine deutliche Zuckerreaction — weit häufiger aber eine undeutliche, verwischte, indem das Gemisch beim Kochen nur einen schmutzig-braungrünen Farbenton annahm, und beim Stehen kein rothes Sediment von

*) Jahresbericht für 1862, p. 310 ff.

**) Ueber das Amylum und den Zucker in der Leber, Zeitschr. f. rat. Med. 24, p. 65—81.

Kupferoxydul, sondern einen flockigen, schmutzig-braunen oder auch gelblichen Niederschlag absetzte. In seltenen Fällen blieb auch jede Reaction aus. Wurde aber in den Fällen der letzteren Categorieen das Gemisch nachträglich mit einem *reichlichen Ueberschusse von Kalilauge* versetzt und nöthigenfalls mehrere Minuten hindurch im Kochen erhalten, so entstand jedesmal eine deutliche Zuckerreaction. Wurde endlich von der Ritter'schen Vorschrift insofern abgewichen, als zuerst eine Probeflüssigkeit aus genau abgemessenen Mengen titrirter Kupferlösung, *reiner* Weinsäure und Kalilauge (s. unten) bereitet, diese zum Kochen erhitzt, und das zu prüfende Extract während des Kochens zugesetzt wurde, so versagte die Reaction ebenfalls niemals.

Diese Ergebnisse mussten den Verdacht erwecken, dass das Ausbleiben der Reaction in den Ritter'schen Experimenten möglicherweise in der minder genauen Ausführung der Zuckerprobe seinen Grund hatte, indem dabei Weinsäure gar nicht und Kalilösung in unbestimmter, vielleicht zum Gelingen der Reaction ungenügender Quantität zugesetzt wurde. Ich musste also annehmen, dass das nach Ritter's Angaben gewonnene Extract *regelmässig eine Spur von Zucker enthielt;* dieser Zucker brauchte aber desswegen nicht in der normalen Leber fertig zu existiren, er konnte, ebenfalls durch Schuld der Methode, in dem vom Organismus getrennten Leberstück bei dem zur Extractbereitung eingeschlagenen Verfahren künstlich producirt sein. So lag die Möglichkeit nahe, dass beim Eintragen in siedendes Wasser die Leberstückchen, obwohl zerschnitten, nicht augenblicklich im Innern die Siedetemperatur erreichten und daher die Fermentwirkung nicht sofort vollständig inhibirt wurde, so dass noch etwas Glykogen in Zucker übergeführt werden konnte. Ritter selbst erhielt auf diese Weise in einem Falle die Zuckerreaction — indem, wie er meint, die Lebersubstanz nicht hinreichend fein zerschnitten war und die Stücke sich daher nur langsam erwärmten. Auch liess sich allenfalls daran denken, dass die beim Kochen gebildeten Producte leimgebender Substanz in der angesäuerten Lösung zum Theil eine weitere Zersetzung unter Abspaltung von Zucker erfahren haben konnten.

Diese Bedenken veranlassten mich, auf Anrathen des Herrn Prof. Städeler, zur Untersuchung der Leber ein anderes Verfahren einzuschlagen, wobei sowohl die Fermentwirkung augenblicklich und vollständig coupirt, als auch die Bildung von Leim etc. vermieden und endlich die Zuckerprobe in einer zweckmässigeren und sicherern Weise ausgeführt werden konnte.

Dem horizontal ausgestreckt gehaltenen Kaninchen wird durch einen queren Schnitt dicht unterhalb des *proc. xiphoides* die Bauchhöhle geöffnet, von der vorliegenden Leber ein Stück abgerissen und sofort in einer bereit stehenden Reibschaale mit Glaspulver und starkem Weingeist zerrieben. Der Weingeist wirkt hierbei momentan ein, so dass jede weitere Fermentwirkung ausgeschlossen wird, und in wenigen Secunden ist das weiche Organ — falls man ein nicht allzu grosses Stück genommen hat — auf das Feinste vollständig zerquetscht. Der durch vorheriges Zerschneiden verursachte (gewiss nicht unbedenkliche) Zeitverlust fällt somit hier ganz fort. Der so gewonnene weingeistige Auszug wird in ein Glas gespült, einige Minuten in gelinder Wärme digerirt, filtrirt, dann der Weingeist verdunstet, der Rückstand in nicht zu viel Wasser aufgenommen, unter tropfenweisem Zusatz von *nicht mehr Bleiessig als zur Fällung eben nöthig ist*, gefällt, filtrirt, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff entbleit, vom Schwefelblei abfiltrirt, und nach Entfernung des überflüssigen Schwefelwasserstoffs durch Erwärmen und Neutralisation mit einem Tropfen Natron zur Untersuchung verwendet. Statt der Behandlung mit Schwefelwasserstoff kann man auch ein etwas expediteres Verfahren einschlagen, indem man nach der Fällung durch Bleiessig das Filtrat mit Natron tropfenweise versetzt, bis die Anfangs entstehende Trübung wieder verschwindet, das überschüssige Blei also in Lösung bleibt. Die Versuche zeigten, dass für die Ausführung der Zuckerprobe dieser kleine Bleigehalt ganz irrelevant ist.

Da es bekannt ist, dass die gemischte Fehling'sche Probeflüssigkeit zu Irrthümern Veranlassung geben kann, indem durch die bald rascher, bald langsamer erfolgende Zersetzung der Weinsäure eine spontane Ausscheidung von Kupfer-

oxydul stattfindet, so benutzte ich die Städeler'sche *Mischung**) um die Möglichkeit einer solchen spontanen Reduction des Kupferoxyds gänzlich auszuschliessen; der kochenden Probeflüssigkeit wurde alsdann das auf Zucker zu prüfende Extract zugesetzt und das Gemisch *drei Minuten* hindurch in beständigem Kochen erhalten. Trat nach dieser Zeit keine Reaction ein, so wurde die Abwesenheit von Zucker als sicher constatirt angenommen.

Die in dieser Weise ausgeführten Proben ergaben bei sechs gesunden Kaninchen ein *durchaus negatives* Resultat; die Leber derselben enthielt während des Lebens keine Spur von Zucker. Bei fünf Thieren wurde parallel mit dem eben beschriebenen Verfahren ein möglichst gleich grosses, gleichzeitig oder selbst vorher abgerissenes Leberstück der Behandlung mit siedendem Wasser und Essigsäure nach Ritter's Vorschrift unterworfen. In allen Fallen gab das in letzterer Weise bereitete Extract deutliche Zuckerreaction, wofern nur Kali in hinreichender Menge zugesetzt und das Kochen der Flüssigkeit lange genug unterhalten wurde: dagegen enthielt das mit Weingeist in obiger Weise bereitete Extract niemals die geringste Spur von Zucker. Es kann also über die Superiorität dieses letzteren Verfahrens zur Entscheidung der in Rede stehenden Frage wohl kein Zweifel obwalten.

Bei einem einzigen Kaninchen — zufällig dem ersten, an dem ich diese Doppeluntersuchung vornahm — gab auch das mit Weingeist behandelte und zerriebene Leberstück eine zwar nur spurweise, aber doch deutliche Zuckerreaction. Da in diesem Falle die Gallenblase in dem ausgerissenen Leberstücke mit enthalten war, so drängte sich nachträglich die Vermuthung auf, dass ein Zuckergehalt der Galle vielleicht Ursache der Reaction gewesen sein könne. Es wurde daher weiterhin bei zwei Thieren die Gallenblase absichtlich mit herausgenommen und das somit gewonnene gallenhaltige Extract auf Zucker geprüft, wobei sich jedoch keine Spur einer reducirenden Wirkung herausstellte. Es muss also die Ursache des (jedenfalls als Abnormität anzusehenden) Verhaltens bei dem

*) Liebig und Kopp, Jahresbericht 1854, p. 747.

ersten Kaninchen dahingestellt bleiben; ich bemerke hier nur, dass das betreffende Thier in hohem Grade abgemagert und am ganzen Körper mit Räude behaftet war, so dass dieser Umstand möglicherweise bei dem differenten Verhalten seiner Lebersubstanz nicht ganz ohne Gewicht war.

Ritter erwähnt, dass bei den in Rede stehenden Versuchen auf die Herbeiführung der Narcose durch Aether- oder Chloroforminhalationen, und ebenso durch Morphium, durchaus verzichtet werden müsse — indem, wie bereits Reynoso, Bence Jones, Coze u. s. w. angaben und theilweise auch Pavy bestätigte — unter solchen Umständen vorübergehender Diabetes auftrete! Dieses Factum ist aber keineswegs constant, und übrigens auch der nothwendige Zusammenhang zwischen dem Erscheinen von Zucker im Harn und vitaler Zuckerbildung in der Leber ganz unerwiesen. Die beiden folgenden Versuche lehren nun, dass wenigstens die *Aethernarcose* bei Kaninchen, wenn sie nicht in übertriebener Weise (bis zu deletärer Wirkung?) gesteigert wird, an sich *keinen Zuckergehalt der Leber hervorruft.*

Zwei kräftige Albino-Kaninchen inhalirten 1—1½ Minuten lang reinen Schwefeläther, wovon circa 80 Tropfen auf ein in geringem Abstande vorgehaltenes Tuch gegossen wurden. Nachdem gänzliche Anästhesie für mechanische Reize, comatöser Zustand und Myose eingetreten waren, wurde ohne heftige Unterbrechung von Seiten der Thiere der Bauchschnitt ausgeführt, und die herausgerissenen Leberstücke in der gewöhnlichen Weise untersucht. Nach einigen Minuten wurden die Thiere durch Verblutung getödtet. Die während des Lebens und bei fortbestehender Narcose entnommenen Leberstücke waren in beiden Fällen *ganz zuckerfrei*; auch der aus der Blase entnommene Harn enthielt keinen Zucker. Dagegen zeigten die post mortem entnommenen Leberstücke bei gleicher Behandlung eine stark reducirende Wirkung, wie diess auch bei nicht narcotisirten Thieren (vgl. unten) jedesmal der Fall war.

Ein drittes Kaninchen wurde mit *zweifach Chlorkohlenstoff* ($C_2\,Cl_4$) in einer um den Kopf des Thieres gestülpten Blase durch drei Minuten lang fortgesetzte Inhalationen *bis zu schwerer*

Vergiftung betäubt, so dass hochgradige Respirationsstörungen, Facialathmen und dispnoetische Convulsionen auftraten und das Thier todt zu sein schien. In diesem Stadium wurde die Bauchhöhle geöffnet und ein Leberstück herausgeholt, wobei sich zeigte, dass das Herz noch regelmässig, aber schwach, pulsirte. *Die Leber enthielt in diesem Falle wirklich Zucker*; auch der aus der Blase postmortal gesammelte Harn gab die Zuckerreaction sehr deutlich. Es scheint demnach, dass nur eine bis zu letaler oder jedenfalls äusserst intensiver Intoxication gesteigerte Narcotisirung durch Inhalation die prämortale Zuckerbildung in der Leber — und vielleicht auch den Diabetes? — hervorruft.

Hinsichtlich der Ergebnisse bei nach dem Tode entnommenen Leberstücken stimmen meine Untersuchungen ganz mit den Befunden früherer Experimentatoren, namentlich auch Ritter's, überein. Bereits unmittelbar nach dem Tode zeigt das noch so vorsichtig zerriebene und mit Weingeist behandelte Stück der Lebersubstanz deutlichen Zuckergehalt, und es nimmt derselbe offenbar innerhalb kurzer Zwischenräume stetig und ausserordentlich rasch zu.

Ich schliesse diese Mittheilung mit dem Ausdrucke meines herzlichen Dankes gegen Herrn Prof. Städeler, der mir bei diesen wie bei anderen Versuchen im Laufe des verflossenen Sommers die freundlichste und wirksamste Unterstützung geschenkt hat.

XI.

Ueber Löslichkeitsverhältnisse isomorpher Salze und ihrer Gemische.

Von

Karl Ritter von Hauer,

k. k. Bergrath.

Die vorliegende Arbeit bildet die Fortsetzung einer in den Sitzungsberichten der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften (dies. Journ. 98, 137) kürzlich von mir veröffentlichten Abhandlung. Bei der Untersuchung von sechs Gruppen iso-

morpher Salze hatte sich herausgestellt, dass in den meisten Fällen eine Vertretung dieser Salze in ihren gemischten Lösungen nach dem absoluten Gewichte stattfinde, indem 100 Th. der gemischten Lösung nahezu ebenso viel fixen Rückstand enthalten, wie 100 Th. der gesättigten Lösung des leichtest löslichen Salzes allein, bei der gleichen Temperatur enthalten. Ganz analoge Verhältnisse zeigen sich nun auch bei den folgenden Salzen:

Kupfervitriol und die schwefelsauren Salze der Magniumgruppe.

Der Kupfervitriol für sich nicht isomorph mit den schwefelsauren Salzen der Magniumgruppe, die unter gewöhnlichen Umständen Hydrate mit 7 Aeq. Wasser bilden, verhält sich auch demgemäss gegen gesättigte Lösungen. Die gesättigte Lösung von keinem der letzteren zeigt sich gegen Krystalle von Kupfervitriol inactiv, wiewohl sie sämmtlich leichter löslich als letzterer sind. Wird eine dieser gesättigten Lösungen mit Krystallen von Kupfervitriol versetzt, so färbt sich die Flüssigkeit rasch blau, indem ein gewisses Quantum davon in Lösung geht. Gleichzeitig findet ein Auskrystallisiren des anderen Salzes oder eines Gemenges beider statt. Die Lösung gelangt so endlich in ein Stadium, in welchem sie kein Kupfersalz mehr aufnimmt und in ihrem Gehalt an fixer Gesammtmasse unveränderlich bleibt. Die quantitative Bestimmung des Gehaltes der Lösung zeigt dann, dass das Gewicht der aufgelösten Salze nahezu gleich ist dem des früher in der Lösung enthalten gewesenen einzelnen Salzes, dass also durch das Kupfersalz das andere theilweise dem absoluten Gewichte nach ersetzt worden ist. Es lässt diess schliessen, dass der Kupfervitriol in der gemischten Lösung ein höheres Hydrat bildet und dadurch isomorph mit dem anderen Salze wird.*)

In welcher Weise aber immer solche gesättigte gemischte Lösungen hergestellt werden, man findet stets darin das Kupfer-

*) Werden solche Lösungen zur Krystallisation gebracht, so schiessen stets Krystalle an, welche so viel Wasser enthalten, dass auch für das darin befindliche schwefelsaure Kupferoxyd sich sieben Aequivalente Krystallwasser berechnen.

salz in untergeordneter Menge vorhanden. Dem Vicariren der Salze in der Lösung ist somit eine bestimmte Grenze gesetzt, ganz in der Weise, wie es bei einigen der im Früheren abgehandelten Gruppen nachgewiesen wurde. 100 Th. der Lösungen von den einzelnen Salzen enthielten bei 11—14° C. folgende Quantitäten wasserfreien Rückstandes:

Salz	Einzelwerte	Mittel
$FeO.SO_3$ *)	16,18 17,00 17,89	im Mittel 17,02
$CuO.SO_3$ **)	15,71 16,50 16,47	" " 16,23
$CoO.SO_3$ ***)	23,17 24,29 24,20	" " 23,88
$MgO.SO_3$ †)	26,33	. . . 26,33
$NiO.SO_3$	28,48 29,20	" " 28,84
$ZnO.SO_3$ ††)	34,99 33,55 34,83	" " 34,46
$MnO.SO_3$ †††)	37,28 37,32 37,78 37,64	" " 37,50

*) Ein Theil $FeO.SO_3 + 7$ Aqu. löst sich nach Brandes und Firhaber bei 15° C. in 1,43 Wasser, daher 100 Th. Lösung 22,49 wasserfreies Salz enthalten. Die obigen Angaben wurden aus dem nach der Oxydation mit Ammoniak erhaltenem Eisenoxyd-Niederschlage berechnet. Durch Bestimmung der Schwefelsäure erhält man stets etwas zu hohe Resultate, weil ein kleiner Säureüberschuss selten fehlt.

**) Nach Poggiale lösen 100 Th. Wasser bei 20° C. 23,5 $CuO.SO_3$; 100 Th. Lösung enthalten danach bei dieser Temperatur 19,02 wasserfreies Salz.

***) In vielen chemischen Hand- und Lehrbüchern findet sich die gänzlich unrichtige Angabe, dass ein Theil $CoO.SO_3$ in 24 Th. Wasser löslich sei.

†) Nach der Bestimmung von Gay-Lussac für die Löslichkeit bei 12° C.

††) Pach Poggiale lösen 100 Th. Wasser bei 20° C. 53,10 Th. wasserfreies Salz, wonach 100 Lösung 34,68 Th. enthalten.

†††) Ein Theil $MnO.SO_3$ löst sich nach Brandes bei 15° C. in zwei Theilen Wasser, wonach 100 Th. Lösung 33,33 Th. Salz enthalten. In

Die gemischten Lösungen wurden in der Weise dargestellt, dass ein überschüssiges Gemische von den beiden Salzen mit heissem Wasser übergossen wurde. Nach dem Erkalten und öfterem Umschütteln, um Uebersättigungszustände zu vermeiden, wurden die Proben genommen. 100 Th. derselben enthielten bei der gleichen Temperatur wie die Lösungen der einzelnen Salze, das ist bei 11—14° C. die folgenden Quantitäten wasserfreier Salze:

$(CuO.FeO).SO_3$.	17,47 17,40	im Mittel 17,43
$(CuO.CoO).SO_3$.	22,49 22,33 23,49	„ „ 22,77
$(CuO.MgO).SO_3$.	28,23 28,83 28,68	„ „ 28,58
$(CuO.NiO).SO_3$ . .	30,95 31,22 30,93	„ „ 31,03
$(CuO.ZnO).SO_3$.	33,05 32,35	„ „ 32,70
$(CuO.MnO).SO_3$.	36,61 36,26 38,40	„ „ 37,09

Die Uebereinstimmung dieser Zahlen mit jenen, welche einer genauen Vertretung der Salze nach dem absoluten Gewichte entsprechen würden, ist nur annähernd. Die Differenzen sind, wie auch bei einigen in der ersten Abhandlung angeführten Gruppen, grösser als die möglichen Beobachtungsfehler, dennoch lässt sich aber die vorwaltende Tendenz bei der Bildung der gemischten Lösungen in der angedeuteten Richtung nicht verkennen. Welche Umstände dafür bestimmend wirken, dass in einigen Fällen die Summe der aufgelösten Salze constant um einige Procent höher ist, als der Gehalt der Lösung des leichter löslichen Salzes, in anderen Fällen dagegen stets etwas niedriger, konnte nicht ermittelt werden.

Gmelin's Handbuch findet sich die Angabe, dass ein Theil Salz von 1,78 Wasser bei 6,2° C. gelöst werde, wonach 100 Lösung 35,97 Salz enthalten. Es stimmt diess näher mit den obigen Versuchen überein. Die Bestimmung geschah bei diesen durch Verdampfen der Lösungen und schwaches Glühen des fixen Rückstands.

Schwefelsaures Kali. Chromsaures Kali.

Aus einer gesättigten Lösung von schwefelsaurem Kali wird durch Zufügen von trockenem chromsauren Kali ersteres stark aus der Lösung verdrängt (gefällt). Doch gelingt es nur durch Erwärmen und nachheriges Erkaltenlassen, der Lösung eine solche Menge von chromsaurem Kali zuzuführen, dass die Summe der aufgelösten Salze dem Gehalte einer Lösung von chromsaurem Kali allein bei derselben Temperatur entspricht. Nur auf diese Weise wird so viel schwefelsaures Kali aus der Lösung verdrängt, dass das Maximum der Löslichkeit für das Salzgemische eintreten kann.

In den so dargestellten gemischten Lösungen beträgt der Gehalt an schwefelsaurem Kali unter 2 p.C. Die Löslichkeit beider Salze variirt nämlich sehr stark, daher auch die Deplacirung des einen durch das andere so weitgehend ist. 100 Th. der Lösungen enthielten bei 10—12° C.:

$KaO.SO_3$ *) . . .	9,17	
$KaO.CrO_3$ **) . .	37,64	im Mittel 37,14
	38,71	

100 Th. der gemischten Lösungen enthielten bei gleicher Temperatur:

$KaO.CrO_3$, $KaO.SO_3$	36,60	
	36,99	im Mittel 37,14
	37,83	

Der Gehalt der gemischten Lösung nähert sich also jenem einer reinen Lösung von chromsaurem Kali. Beträgt in dem Gemenge das Quantum von schwefelsaurem Kali mehr wie 1,5—2 p.C., so sinkt der Gesammtgehalt der gemischten Lösung auf 35, ja selbst auf 33 p.C. herab. Die Löslichkeitsbe-

*) Die Löslichkeit für diese Temperatur ist nach den Angaben von Gay-Lussac berechnet.

**) In Otto-Graham's Lehrbuch findet sich die Angabe, dass ein Theil des Salzes sich in zwei Theilen Wasser löst, wonach 100 Lösung 33,33 Th. Salz enthielten. Thomson fand die Löslichkeit bei 15° C. entsprechend 32,57 p.C. der Lösung, Moser bei 17,5° zu 36,36 p.C. Nach den neuesten Bestimmungen von Alluard lösen 100 Th. Wasser bei 10° C. 60,92 Th. Salz, wonach 100 Th. Lösung 37,85 Th. enthalten, womit die obigen Resultate übereinstimmen.

stimmung solcher Salze gestattet daher einen Schluss auf den Grad ihrer Reinheit.

Ein von allen bisher untersuchten Salzgruppen völlig verschiedenes Verhalten zeigt die folgende:

Chlorkalium, Chlornatrium, Chlorammonium.

Die Löslichkeitsverhältnisse dieser Salze in ihren gemischten Lösungen sind insoferne eigenthümlicher Art, als in den letzteren stets mehr an fixer Masse enthalten ist, wie in der Lösung des leichtest löslichen von ihnen. Die Löslichkeit der einzelnen Glieder dieser Gruppe ist übrigens bei gewöhnlicher Temperatur fast die gleiche.

100 Th. der Lösungen enthielten nämlich bei 13—16° C.:

H_4NCl *)	26,19	im Mittel 26,16
	26,14	
KaCl	25,31	
NaCl **)	26,47	

Die gemischten Lösungen enthielten bei der gleichen Temperatur:

H_4NCl,KaCl . . .	30,60	im Mittel 30,61
	31,02	
	30,56	
	30,26	
KaCl,NaCl . . .	29,59	„ „ 30,18
	30,69	
	30,65	
	30,09	
	29,87	
H_4NCl,NaCl . . .	31,49	„ „ 31,13
	30,78	

Diese gemischten Lösungen wurden in der Weise dargestellt, dass ein überschüssiges Gemenge der Salze mit heissem Wasser übergossen und dann erkalten gelassen wurde.

In den Lösungen von Chlorammonium und Chlorkalium

*) Ein Theil Salmiak löst sich nach Karsten bei 18,75° C. in 2,7 Th. Wasser. 100 Th. Lösung enthalten danach 27,02 Th. Nach der neuesten Bestimmung von Alluard lösen 100 Th. Wasser bei 10° C. 32,84, daher 100 Lösung 24,72 Th. Salz enthalten. Bei 20° C. enthält die Lösung nach seiner Bestimmung 27,15 p.C.

**) Die bekannte Löslichkeit des Chlornatriums.

waltet stets ersteres vor. Die Menge des Chlorkaliums betrug 10—11 p.C., die von Chlorammonium 19—20 p.C.

In den Lösungen von Chlorkalium und Chlornatrium waltet immer das letztere vor. Die Menge des Chlorkaliums betrug 7—10 p.C., jene des Chlornatriums 20—23 p.C.

In den Lösungen endlich von Chlornatrium und Chlorammonium waltet ebenfalls stets das erstere vor, wenn auch nicht in beträchtlichem Maasse. Die Menge desselben betrug nämlich 17—18 p.C., die des Chlorammoniums 13—14 p.C.

Aus den sämmtlichen bisher durchgeführten Versuchen, welche neun Salzgruppen umfassen, ergeben sich ausser den hervorgehobenen noch folgende Resultate:

1) Die Isomorphie zweier Salze lässt sich mit ziemlicher Sicherheit schon aus ihren Löslichkeitsverhältnissen erkennen. Wenn das schwerer lösliche von je zwei Salzen sich in der gesättigten Lösung des leichter löslichen in halbwegs beträchtlicher Menge auflöst, so sind sie sicher nicht isomorph.

2) Da von zwei isomorphen Salzen das schwerer lösliche durch das leichter lösliche verdrängt wird, und zwar um so vollständiger, je grösser die Differenz ihrer Löslichkeit ist, so gibt diess ein Mittel an die Hand, um gemischte Salzlösungen zu reinigen. Man erwärmt die letzteren unter Zusatz einer Portion des leichter löslichen, und beim Erkalten findet eine fast vollständige Ausfällung des schwerer löslichen Salzes statt.

3) Da gesättigte Salzlösungen gegen isomorphe schwerer lösliche Salze oft ganz inactiv sind, so lassen sich Laugen darstellen, welche aus irgend einem trockenen Salzgemenge gewisse Salze zu extrahiren fähig sind, während sie andere nicht aufzulösen vermögen.

XII.

Ueber die Zersetzung des Granits durch Wasser.

Von

Dr. Karl Haushofer.

Die Frage nach der Zersetzbarkeit der Silicate durch Wasser hat zwar ihre Antwort schon lange gefunden — zum Theil in gewissen natürlichen Thatsachen, wie in dem Kieselsäure- und Alkaligehalte der aus Silicatgebirgen stammenden Quellen, in der sichtbaren Umwandlung feldspathführender Gesteine in Kaolin, Thon und Lehm, — zum Theil auch durch speciell hierauf gerichtete Untersuchungen, wie die von Forchhammer*), Bischof**) u. A. über die Zersetzung der Feldspäthe durch Wasser und neuerdings durch die Beobachtungen Kenngott's***) über die alkalische Reaction der Silicate. Allein die vorliegenden Beantwortungen erstrecken sich nur über den qualitativen Theil der Frage und geben über die Menge der Substanzen, welche unter gegebenen Verhältnissen vom Wasser ausgelaugt werden, keinen Aufschluss. Ich habe mehrere Versuche in dieser Richtung mit Graniten des Fichtelgebirges angestellt und theile in folgendem das Verfahren und die Resultate mit. —

Die Gesteine wurden fein gepulvert, gebeutelt und von dem feinsten Mehl derselben eine gewogene Menge mit dem 25fachen Gewicht frisch destillirten Wassers in geräumigen Cylindergläsern übergossen, in einem mässig warmen Zimmer (12—14° C) aufgestellt, gut bedeckt und täglich einmal tüchtig aufgeschüttelt. Nach 8 Tagen wurde decantirt, filtrirt und das noch immer trübe Filtrat in der Platinschale langsam zur Trockne eingedampft. Dadurch gewannen die feinen suspendirten Theile soviel Zusammenhang, dass es möglich wurde, sie nach wiederholtem gelinden Erwärmen mit einer der ersten gleichen Wassermenge vollständig klar abzufiltriren. Das Filtrat wurde mit etwas Salzsäure abermals eingedampft, ge-

*) Pogg. Ann. **35**, 353.

) Lehrb. d. chem. Geol., 1. Aufl., **2, 978.

***) Jahrb. f. Min. u. Geol. 1867 u. dies. Journ. **101**, 1 u. 474.

lind geglüht und mit Wasser auf ein Uhrglas gebracht, auf welchem die Chloralkalien getrocknet und gewogen werden konnten. Wegen der geringen Menge der so erhaltenen Chlorsalze musste in den meisten Fällen die Separatbestimmung der Alkalien unterbleiben. — Auch auf die übrigen etwa gelösten Bestandtheile (Kieselsäure, Thonerde etc.) konnte keine Rücksicht genommen werden, weil es nicht möglich war, die Flüssigkeit ohne Abdampfen von dem Gesteinspulver zu trennen. Versuche, die Klärung durch Leim u. dgl. zu vermitteln, führten nicht zum Ziel. Es muss desshalb auch die Möglichkeit zugegeben werden, dass ein Theil der ausgelaugten Substanzen beim ersten Abdampfen mit dem Reste der suspendirten Gesteinstheile sich wieder verbinden und unlöslich werden konnte.

1) Granit von *Selb* im Fichtelgebirge. Mittelkörnig; vorherrschend gelblichweisser Orthoklas, welcher hie und da beginnende Zersetzung zeigt; grauer Quarz; in geringer Menge ein schwarzer, mürber Glimmer und wenig silberweisser Kaliglimmer. 10 Grm. des feinen Pulvers mit 250 C.C. Wasser wie oben behandelt gaben 0,0085 Grm. (oder 0,085 p.C.) Chloralkalien — vorzugsweise Chlorkalium; die Spectraluntersuchung liess auch Natron und Lithion erkennen.

2) Das ausgelaugte Pulver des vorigen Versuchs ein zweites Mal mit einer neuen Menge Wasser behandelt lieferte noch 0,0062 Grm. (oder 0,062 p.C.) Chloralkalien.

3) Granit vom *Ochsenkopf* — porphyrähnlich; röthlichweisse Orthoklasindividuen, welche undeutlichere, kleinere Krystalle eines anderen z. Th. kaolinisirten Feldspathes (Oligoklas) einschliessen; rauchgrauer Quarz, weisser und dunkler Glimmer. 10 Grm. wie oben behandelt lieferten nach 8 Tagen 0,0080 Grm. (oder 0,080 p.C.) Chloralkalien. Das Spectrum zeigte die Linien von Natron, Kali, Lithion, Kalk, Rubidium; die Lösung mit Platinchlorid gefällt gab 0,0260 Kaliumplatinchlorid; es ergiebt sich daraus, dass der grösste Theil der ausgelaugten Alkalien aus Kali bestand.

4) Eine *zweite* Behandlung desselben Pulvers lieferte noch 0,0070 Grm. (oder 0,070 p.C.) Chloralkalien.

5) Granit von *Unter-Röstau* im Fichtelgebirge (Landg. Kirchenlamitz). Porphyrartig; grosse, tafelförmige Individuen

von schmutzigweissem Orthoklas, erbsengrosse Körner von grauem Quarz, wenig grünlichschwarzer, mürber Glimmer und einzelne Blättchen von weissem Muscovit; Oligoklas nicht zu bemerken. 17,3 Grm. des Pulvers mit 440 C.C. Wasser wie oben behandelt lieferten nach 8 Tagen 0,0107 Grm. (oder 0,062 p.C.) Chloralkalien, darin (aus dem erhaltenen Kaliumplatinchlorid berechnet) 0,0085 Grm. Chlorkalium. Im Spectrum fanden sich die Linien von Kali, Natron, Lithion und Kalkerde.

6) Dasselbe Pulver mit der entsprechenden Wassermenge zum zweitenmal behandelt gab noch 0,0094 Grm. (oder 0,054 p.C.) Chloralkalien, welche im Spectrum dieselben Linien zeigten.

7) Granit von *Tröstau* bei Wunsiedel. Feinkörnig; gelblichweisser Orthoklas und grauer Quarz ungefähr je die Hälfte des Gesteins bildend; hie und da, aber ziemlich selten, ein Blättchen weisser Glimmer. 20 Grm. mit 500 C.C. Wasser wie oben 30 *Tage lang* behandelt lieferten 0,0136 Grm. (oder 0,068 p.C.) Chloralkalien; Kalium vorwiegend, daneben Natron, Lithion, Kalkerde, Rubidion.

8) Orthoklas von *Bodenmais*. 10 Grm. des feinen Pulvers gaben nach 8 Tagen 0,0134 Grm. (oder 0,134 p.C.) Chlorkalium und Chlornatrium; im Spectrum waren auch die Linien der Kalkerde zu unterscheiden. Die *wiederholte* Behandlung desselben Pulvers auf angegebene Weise entzog demselben noch 0,0052 Grm. (oder 0,052 p.C.) Chloralkalien.

9) Granit von *Selb* (s. 1). 10 Grm. wurden mit 250 C.C. Wasser in einer Flasche verschlossen, welche an einem kleinen Wasserrade um ihre Längenaxe rotirte (30 Umgänge p. Min.). Nach 8 Tagen gab die Flüssigkeit 0,0107 Grm. (oder 0,107 p.C.) Chloralkalien.

10) Granit von *Unter-Röstau* (s. 5). 18 Grm. des feinen Pulvers wurden in 450 C.C. Wasser eingerührt und bei 0° C. ein langsamer Strom Kohlensäure täglich mehrere Stunden lang hindurch geleitet. Nach 8 Tagen wurde die Flüssigkeit welche sich bald klar absetzte, filtrirt und lieferte 0,0309 Grm. (oder 0,172 p.C.) Chloralkalien (s. 5).

Das schon einmal ausgelaugte Pulver des Granites von

Tröstau wurde mit 10 Grm. frischgefällten, gut ausgewaschenen Gypses in der entsprechenden Menge Wasser suspendirt, nach 8 Tagen filtrirt, mit oxalsaurem und hierauf mit kohlensaurem Ammoniak behandelt, filtrirt, getrocknet und geglüht. Die ausgelaugten schwefelsauren Alkalien wogen 0,0158 Grm. (von 20 Grm. Gesteinspulver) = 0,068 p.C. Chloralkalien. Diesem Versuche nach scheint Gypslösung die Zersetzung von solchen Silicaten zu begünstigen und dürfte darin vielleicht auch ein Grund für den Werth des Gypses als Düngematerial zu finden sein.

Eine *dritte* Auslaugung des Granites von *Unter-Röstau* gab fast dieselbe Menge Alkalien wie die zweite, nämlich 0,0090 Gramm oder 0,052 p.C. Chloralkalien.

Berechnet man die erhaltenen Auslaugungsproducte auf 100,000 Th. Gesteinspulver und kaustische Alkalien, so ergiebt sich folgende Uebersicht:

A. Mit reinem Wasser:

	ausgelaugtes Kali, Natron etc.
1) Granit von Selb	42 Theile
2) Derselbe, zweite Auslaugung . .	31 „
3) Granit vom Ochsenkopf	40 „
4) Derselbe, zweite Auslaugung . . .	35 „
5) Granit von Unter-Röstau	31 „
6) Derselbe, zweite Auslaugung . . .	27 „
7) „ dritte „ . . .	26 „
8) Granit von Tröstau	34 „
9) Orthoklas von Bodenmais	67 „
10) Derselbe, zweite Auslaugung . . .	26 „

B. Bei fortwährend bewegtem Wasser:

11) Granit von Selb (s. 1) . . . . . . 53 Theile

C. Mit kohlensaurem Wasser:

12) Granit von Unter-Röstau . . . . 86 Theile

D. Mit Gypslösung:

13) Granit von Tröstau . . . . 42 Theile
(schon einmal ausgelaugt s. 8.)

Die vergleichende Betrachtung dieser Zahlen berechtigt zu folgenden Schlusssätzen:

1) Der Granit, resp. sein Feldspath giebt schon bei gewöhnlichen Temperatur- und Druckverhältnissen Alkalien an reines oder kohlensaures Wasser ab. Die 25fache Gewichts-

menge reines Wasser extrahirt aus feingepulvertem Granit in 8 Tagen 0,03—0,04 p.C. Alkali, bei fortwährender Bewegung circa 0,05 p.C. Eine grössere Zeitdauer scheint die Menge ausgelaugter Substanz nicht erheblich zu ändern.

2) Wasser, welches bei 0° mit Kohlensäure gesättigt war, extrahirte unter sonst gleichen Verhältnissen etwa die doppelte Menge Alkali, wie reines Wasser.

3) Für den Vergleich mit analogen natürlichen Vorgängen ist zu berücksichtigen, dass in den obigen Versuchen die Gesteine in feiner Pulverform, also mit grosser Oberflächenwirkung angewendet wurden. Viele mikroskopische Messungen gaben eine durchschnittliche Grösse der Stäubchen zu 0,01 Mm. im Durchmesser. Nimmt man sie als Würfel von dieser Seitenlänge an, so berechnet sich für jedes eine Oberfläche von 0,0006 Quadrat-Mm., ein Inhalt von 0,000001 Cubik-Mm., ein Gewicht von 0,0000025 Mgrm. (bei einem spec. Gew. = 2,5); ferner eine Anzahl von 4000 Millionen und eine Gesammtoberfläche von 2,4 Quadrat-M. für 10 Grm. des Pulvers.

Daraus könnte man beiläufige Vergleiche über die Kaolinisirung der Feldspäthe und über die Alkalizufuhr aus Silicatgebirgen ziehen. Die Berechnung zeigt, dass die Regenmenge eines Jahres aus einer Granitfläche von 100 Quadrat-M. 15 Grm. Alkalien auflösen könne, wobei freilich vorausgesetzt werden muss, dass die jedesmal gebildete Koalinrinde, welche ein Hinderniss für die fortgesetzte Auslaugung ist (wie die angegebenen Versuche 2, 4, 6, 9 zeigen) entfernt worden sei.

Der oben erwähnte Orthoklas von *Bodenmais* gab, mit kohlensaurem Baryt aufgeschlossen:

63,52	$\dddot{Si}$
21,39	$\dddot{Al}$ (nebst wenig $\dddot{Fe}$)
14,17	$\dot{K}$
0,43	$\dot{Na}$
0,80	Glühverlust
100,31	

Das hieraus abzuleitende Sauerstoffverhältniss der Kieselsäure und Basen $\dddot{Si} : \dddot{R} : \dot{R} = 33,8 : 9,7 : 2,5$ lässt sich kaum

ohne Zwang auf das des Orthoklas = 12 : 3 : 1 bringen. Da jedoch an dem Minerale die Formverhältnisse und der Gehalt an Kali ziemlich unzweifelhaft auf die genannte Species hinweisen, ist es wahrscheinlich, dass Zersetzungen der besprochenen Art, also Auslaugungen von kieselsaurem Alkali, stattgefunden haben. Berechnet man die Analyse nach Atomen, so findet man

11,2	Atome	Kieselsäure,
3,3	„	Thonerde
2,5	„	Kali (nebst Natron).

Ein normaler Orthoklas würde sich berechnen auf

13,2	Atome	Kieselsäure,
3,3	„	Thonerde,
3,3	„	Kali.

Es fehlen somit bei dem ersteren etwa 2 At. Kieselsäure und 0,8 At. Kali (oder etwas mehr Natron); oder von 4 At. Kieselsäure etwa $^3/_4$, von 1 At. Kali etwa $^1/_4$ At. gegen das unverminderte Thonerdeatom. Unter Zugrundelegung dieser Anschauung berechnet sich aus der Formel des Orthoklas: $\dddot{\text{Al}}\dddot{\text{Si}}_3 + \dot{\text{K}}\dddot{\text{Si}}$ weniger $^1/_4(\dot{\text{K}}\dddot{\text{Si}}_3)$ das vorliegende Mineral mit 63,3 Kieselsäure, 21,6 Thonerde und 14,9 Kali. — Es lässt sich gegen diese Betrachtung mancherlei geltend machen; besonders kann man die Zusammensetzung des ausgelaugten Alkalisilicates und die angenommene Unwandelbarkeit der Thonerde anzweifeln; im vorliegenden Falle führt sie mit ziemlich grosser Genauigkeit auf die thatsächlichen Verhältnisse.

Dieser Orthoklas kommt in krystallinisch individualisirten Massen von gelblichweisser bis schneeweisser Farbe und geringem Glanze vor; wenig durchscheinend; Spaltbarkeit sehr undeutlich nach zwei Richtungen, die sich unter 89—90°, nach zwei anderen, die sich unter etwa 118° (∞P) schneiden. Spec. Gew. = 2,554; 2,560; 2,583, im Mittel 2,565. Vor dem Löthrohr Natronflamme; sonst wie normaler Orthoklas. Mit Pegmatit und Schriftgranit, in diese übergehend durch Aufnahme von Quarz und Muskovit. —

XIII.

Ueber die Zusammensetzung der Columbite, so wie über die Darstellung der Säuren von Tantal, Niobium und Ilmenium aus diesen Mineralien.

Von

R. Hermann.

Bisher wurden drei Ansichten über die chemische Constitution der Columbite aufgestellt.

H. Rose hielt sie für niobigsaures Eisen- und Manganoxydul und gab ihnen die Formel $\dot{R}\ddot{N}b$. Im Widerspruch mit dieser Ansicht steht aber die grosse Verschiedenheit des spec. Gew., sowohl der Columbite, als auch der aus diesen Mineralien abgeschiedenen metallischen Säuren. Das spec. Gew. der Columbite schwankt nämlich zwischen den Zahlen 5,37 und 6,46 und das spec. Gew. der daraus dargestellten Säuren zwischen den Zahlen 4,37 und 5,71. Ebenso verschieden sind auch die nach H. Rose's Atom-Gew. der niobigen Säure berechneten Sauerstoff-Proportionen zwischen Basen und Säuren, denn diese Proportionen schwankten zwischen den Zahlen 1:2,90 und 1 : 4,07.

Meine Analysen der Columbite gaben in Betreff der Natur der in diesen Mineralien enthaltenen metallischen Säuren ein ganz anderes Resultat als die Analysen von H. Rose, denn ich fand in dem Columbite von Bodenmais, ausser niobiger Säure, 25,25 p.C. Tantalsäure und 14,09 ilmenige Säure. Im Allgemeinen stellte ich die Ansicht auf, dass es drei verschiedene Varietäten von Columbiten gäbe, nämlich:

1) Tantal-Columbite mit einem spec. Gew., welches höher ist als 5,90;

2) Niob-Columbite mit einem spec. Gew. zwischen 5,90 und 5,50;

3) Ilmen-Columbite mit einem spec. Gew., welches niedriger ist als 5,50.

Durch diese Untersuchungen wurden die Schwankungen der spec. Gew. der Columbite und der daraus dargestellten metallischen Säuren genügend erklärt. Dagegen gaben meine

Analysen bis jetzt noch keine befriedigende Aufklärung über die schwankenden Sauerstoff-Proportionen, zwischen Basen und Säuren. Auch war der Umstand sehr auffallend, dass niobige Säure und ilmenige Säure mit der Formel $\dddot{\bar{R}}$ durch Tantalsäure ($\ddot{T}a$) vertreten wurden.

Eine dritte Ansicht hat endlich Marignac aufgestellt. Darnach sollen sowohl die Columbite als auch die Tantalite nach der Formel $\dot{R}(\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{N}}b\overset{\cdot\cdot\cdot}{\bar{T}}a)$ zusammengesetzt sein und das Ilmenium soll nach Marignac gar nicht existiren. Diese durch ihre Einfachheit imponirende Theorie hat sich aber nicht bestätigt. Dagegen hat sich Marignac ein grosses Verdienst dadurch erworben, dass er, durch Darstellung von Kalium-Metallfluoriden, eine sicherere Methode der Trennung der Tantalsäure von den anderen Sänren der Tantalgruppe aufgefunden hat, als bis dahin bekannt war. Dadurch wurde es möglich, auch kleine Beimengungen von Tantalsäure in den Columbiten auffinden und die Säuren von Niobium und Ilmenium reiner darstellen zu können, als diess früher geschehen konnte.

Ich habe gegenwärtig neue Untersuchungen der Columbite angestellt, um durch die Analyse des Kalium-Tantalfluorid den wahren Oxydations-Grad der in den Columbiten enthaltenen Tantalsäure auszumitteln und um zu versuchen, durch Combination meiner früheren Methode der Scheidung der Säuren des Niobiums und Ilmeniums mit einer successiven Krystallisation ihrer Fluoride, die Säuren dieser Metalle in reinerem Zustande darzustellen.

1) Ueber den Oxydationsgrad der in den Columbiten enthaltenen Tantalsäure.

Bekanntlich hatte Berzelius bereits vor langer Zeit gefunden, dass es Tantalite giebt, in denen das Tantal mit weniger Sauerstoff verbunden ist, als in der Tantalsäure. Ein solcher war namentlich ein Tantalit von Kimito mit zimmtbraunem Pulver und dem hohen spec. Gew. von 7,93. Die Vermuthung lag daher nahe, dass auch in den Columbiten das Tantal nicht als Tantalsäure ($\ddot{T}a$), sondern als tantalige Säure ($\ddot{\bar{T}}a$) enthalten sein dürfte, in welchem Zustande sie dann auch niobige und ilmenige Säure isomorph vertreten könnte.

Um diess auszumitteln, durften aber die Columbite nicht durch saures schwefelsaures Kali aufgeschlossen werden, da die Zersetzung des Minerals auf diesem Wege Glühhitze erfordert, wobei die tantalige Säure sich höher oxydirt und in Tantalsäure übergeht. Ich hatte aber gefunden, dass man den Tantal-Columbit von Bodenmais bereits bei einer Temperatur lösen könne, welche Digestionswärme nicht überschreitet, wenn man ihn mit seinem gleichen Gewichte Fluornatrium mischt, das Gemenge mit Schwefelsäure zu einem dünnen Brei anrührt und schwach erwärmt. Dabei wird das Mineral vollständig zersetzt und giebt nun, nach Zusatz von heissem Wasser eine vollständige Lösung.

Diese Lösung wurde mit doppelt kohlensaurem Natron im Ueberschusse versetzt und gekocht. Dabei wurden Carbonate von Eisen und Manganoxydul und Hydrate der Säuren der Tantalgruppe gefällt. Man brachte den Niederschlag auf ein Filter und wusch ihn aus. Verdünnte Salzsäure löste jetzt die Carbonate der Basen auf und liess die Hydrate der metallischen Säuren ungelöst. Letztere wurden in noch nassem Zustande in Flusssäure gelöst und diese Lösung mit Fluorkalium versetzt. Dabei schied sich sogleich ein krystallinisches Pulver ab, das aus einem Gemenge von Kalium-Tantalfluorür und Kalium-Silicumfluorid bestand. Dieses Gemenge wurde näher untersucht.

100 Th. der lufttrockenen Verbindung verloren durch schwaches Erhitzen 2,50 p.C.

Nach dem Eindampfen mit Schwefelsäure und Glühen erhielt man:

Tantalsäure . . .	32,87	mit	26,67 Tantal,
Schwefelsaures Kali	56,65	„	25,43 Kalium.

Eine andere Portion dieser Verbindung wurde mit Wasser und überschüssigem zweifach kohlensauren Natron gekocht. Dabei bildete sich ein Niederschlag, der nach dem Auswaschen und Glühen 46,64 p.C. betrug und aus Tantalsäure und Kieselsäure bestand. Da darin 32,87 Theile Tantalsäure enthalten waren, so bestand der Ueberschuss aus 13,77 Theilen Kieselsäure mit 6,58 Silicium. Man erhielt also:

Tantal . . .	26,67
Kalium . . .	25,43
Silicium . . .	6,58
Fluor	38,82
Wasser . . .	2,50
	100,00

Da nun 6,58 Silicium 17,60 Th. Kalium und 24,98 Th. Fluor brauchen, um KFl + $SiFl_2$ zu bilden, so bestand das Kalium-Tantalfluorür aus:

Tantal	26,67
Kalium (25,43 — 17,60) . .	7,83
Fluor (38,82 — 24,98) . .	13,84
	48,34

oder in 100 Th. aus:

Tantal	55,17
Kalium . . .	16,19
Fluor	28,64
	100,00

Eine solche Verbindung entspricht der Formel KFl + Ta_2Fl_3. Diese erfordert nämlich:

		Ber.	Gef.
2Ta	1720,0	54,70	55,17
1K	488,8	15,55	16,19
4Fl	935,2	29,75	28,64
	3144,0	100,00	100,00

Dieses, aus dem Columbit von Bodenmais abgeschiedene, Kalium-Tantalfluorür hat also eine ganz andere Zusammensetzung als das Kalium-Tantalfluorid, welches nach der Formel 3KFl + $4TaFl_2$ zusammengesetzt ist und in 100 Th. besteht aus:

Tantalsäure . .	46,00
Kalium . . .	19,60
Fluor	34,40
	100,00

Es ist also durch diesen Versuch erwiesen worden, dass im Columbite von Bodenmais das Tantal im Zustande von tantaliger Säure enthalten ist und dass sie in diesem Minerale niobige Säure und ilmenige Säure isomorph vertritt. Ich werde nachweisen, dass die Zusammensetzung des Columbits von Bodenmais der Formel: $\dot{R}\ddot{R}$; $\ddot{R} = (\ddot{T}a, \ddot{N}b, \ddot{I}l)$ entspricht. Da nun, unter der Voraussetzung, dass in den Columbiten das

Tantal als tantalige Säure enthalten sei, alle anderen von mir untersuchten Columbite genau der Formel R̈R̈ entsprechen, so kann diess als Beweis betrachtet werden, dass auch in ihnen, nämlich im Columbite von Haddam und im Columbite von Grönland, das Tantal als tantalige Säure enthalten sei.

2) Ueber Darstellung von reiner niobiger Säure, so wie über die Zusammensetzung des daraus erhaltenen Kalium-Niobfluorids und das Atom-Gewicht des Niobiums.

Zu nachstehenden Versuchen wurde Columbit von Haddam verwendet. Man bereitete aus 4 Unzen dieses Minerals auf bekannte Weise lufttrocknes A-Sulfat der in diesem Minerale enthaltenen Säuren der Tantalgruppe.

Dieses wurde mit Aetznatronlauge gekocht und die dadurch gebildeten Natronsalze in einer hinreichenden Menge kochendem Wasser gelöst. Dabei blieben die dem Columbite beigemengt gewesenen fremdartigen Substanzen, namentlich Quarz und Glimmer ungelöst, die bei Verwendung grösserer Mengen von Columbit unmöglich auf mechanischem Wege ausgelesen werden konnten.

20 Gran der in dieser Natronlösung enthaltenen metallischen Säuren wurden durch Salzsäure und Ammoniak gefällt, das Hydrat noch nass mit 5 Unzen Salzsäure von 1,175 vermischt, zum Kochen gebracht und mit 13 Unzen kochendem Wasser versetzt. Dabei entstand eine ganz klare Lösung, in der, so lange sie noch heiss war, 1 Unze schwefels. Kali gelöst wurde. Dabei schied sich ein Niederschlag von B-Sulfat ab.

Man behandelte letzteres zum zweiten Male mit Salzsäure, auf die Weise, dass das noch nasse B-Sulfat von 20 Gran Säure mit 4 Unzen Salzsäure von 1,20 spec. Gew. gekocht, die Lösung mit 13 Unzen kochendem Wasser und 1 Unze schwefels. Kali versetzt wurden. Nachdem 120 Gran metallische Säure auf diese Weise behandelt worden waren, erhielt man 60 Gran metallische Säuren, die von dem schwefels. Kali aus der sauren Lösung gefällt, und 60 Gran Säuren, die in Salzsäure gelöst geblieben waren. Obige 60 Gran zum zweiten Male aus Salzsäure durch schwefels. Kali gefällte Säuren wurden jetzt in Flusssäure gelöst und mit ihrem Aequivalent Fluorkalium

versetzt. Dabei fiel sogleich Kalium-Tantalfluorid als ein krystallinisches Pulver nieder. Dasselbe wurde abfiltrirt. Nach dem Eindampfen der klaren Lösung erhielt man blättrige Krystalle von Kalium-Niobfluorid, die nochmals aus reinem Wasser umkrystallisirt wurden.

Diese Krystalle wurden jetzt näher untersucht. Ein Theil derselben wurde mit gebrannter Magnesia gemischt und geglüht. Man erhielt dabei 7,40 p.C. Wasser. Eine andere Portion wurde mit Schwefelsäure eingedampft, das Salz glühend geschmolzen und hierauf mit heissem Wasser behandelt. Dabei blieb A-Sulfat von niobiger Säure ungelöst, welches nach dem Glühen unter Zusatz von kohlensaurem Ammoniak, niobige Säure hinterliess. Dieselbe wog: a) 45,10; b) 44,46. Die Lösung des schwefels. Kalis wurde eingedampft, das zurückgebliebene schwefels. Kali unter Zusatz von kohlens. Ammoniak geglüht und gewogen. Das darin enthaltene Kalium betrug: a) 25,34 p.C.; b) 25,35 p.C. Endlich wurde noch das Fluor aus einer besonderen Probe bestimmt. Man löste dabei das Kalium-Niobfluorid in Wasser, versetzte die Lösung mit Chlorcalcium im Ueberschuss und übersättigte die Flüssigkeit zuerst mit Ammoniak und hierauf mit einem sehr geringen Ueberschuss von Essigsäure. Man erhielt dabei einen Niederschlag, der aus einem Gemenge von Fluorcalcium und niobiger Säure bestand. Nach dem Glühen erhielt man das Gewicht des reinen Fluorcalciums, nach Abzug der beigemengten niobigen Säure, deren Menge durch den vorstehenden Versuch gefunden worden war. Man erhielt dabei: a) 30,49; b) 30,18 Fluor. Auf diese Weise erhielt man aus 2 Proben von Kalium-Niobfluorid von verschiedener Bereitung folgende Bestandtheile:

	a.	b.	Im Mittel
Wasser . . .	7,40	7,40	7,40
Niobige Säure .	45,10	44,46	44,780
Kalium . . .	25,34	25,35	25,345
Fluor	30,49	30,18	30,335

Berechnet man jetzt das Atom-Gew. des Niobiums, nach den im vorstehenden Salze gefundenen Mengen von Kalium und niobiger Säure, nämlich 25,345 Kalium und 44,78 niobiger Säure, unter der Voraussetzung, dass das wasserfreie

Kalium-Niobfluorid nach der Formel $2KFl + Nb_2Fl_3$ zusammengesetzt sei, so erhält man für Niobium die Zahl 713,6. Die niobige Säure besteht daher aus:

2Nb	1427,2	82,63
3O	300,0	17,37
	1727,2	100,00

Hiernach enthalten 44,78 niobige Säure 37,002 Niobium und das blättrig-krystallisirte Kalium-Niobfluorid bestand aus:

Niobium . . .	37,002
Kalium . . .	25,345
Fluor	30,335
Wasser . . .	7,400
	100,082

Eine solche Verbindung entspricht der Formel $2(2KFl + Nb_2Fl_3) + 5\dot{H}$. Diese Formel giebt

		Ber.	Gef.
4Nb	2854,4	37,02	37,002
4K	1955,2	25,35	25,345
10Fl	2338,0	30,34	30,335
$5\dot{H}$	562,5	7,29	7,400
	7710,1	100,00	100,000

Das durch vorstehende Analyse des Kalium-Niobfluorürs gefundene At.-Gew. des Niobiums entspricht mithin der Zahl 713,6. Wenn wir dasselbe mit den bisherigen Angaben über die Zusammensetzung der Niob-Verbindungen vergleichen, so ergiebt sich Folgendes:

H. Rose nahm bekanntlich an, dass das At.-Gew. des Niobs 610,33 betrage. Er fand diese Zahl aus der Zusammensetzung des gelben Niobchlorids mit 58,35 bis 60,00 p.C. Chlor, bei der Annahme, dass seine Zusammensetzung der Formel $NbCl_2$ entspreche. Aber das reine gelbe Niobchlorid enthält viel mehr Chlor. Marignac fand darin 65,38 p.C. Chlor und dann erhält man bei der Annahme, dass es aus $NbCl_3$ bestehe, als At.-Gew. des Niobs die Zahl 704,6.

Ein mit der von mir gefundenen Zahl sehr nahe übereinstimmendes At.-Gew. des Niobs erhält man bei der Berechnung von H. Rose's Analysen des weissen niobigen Chlorids. H. Rose fand nämlich bei 10 Analysen sehr sorgfältig von allem gelben Chloride, folglich auch von Tantal befreiten

weissem Chloride, im Mittel, 48,21 p.C. Chlor und 51,79 p.C. Niob. Bei der Annahme, dass dieses Chlorid nach der Formel Nb_2Cl_3 zusammengesetzt war, erhält man als At.-Gew. des Niobs die Zahl 714,28.

Eine ganz andere Zahl erhält man aber, wenn man das At.-Gew. des Niobs nach Marignac's Analyse des Kalium-Niobflourürs berechnet. Marignac fand in dieser Verbindung Kalium 25,92; Fluor 31,72; Niobium 36,49. Nach diesen Zahlen erhält man, bei der Annahme, dass das wasserfreie Salz nach der Formel $2\,KFl + NbFl_3$ zusammengesetzt war, als At.-Gew. des Niobs die Zahl 686,5. Diese niedrige Zahl erklärt sich dadurch, dass der von Marignac verwendeten niobigen Säure noch viel ilmenige Säure beigemengt war.

Die nach dem oben beschriebenen Verfahren aus dem Columbite von Haddam dargestellte niobige Säure bildete nach dem Glühen des A-Sulfats ein weisses Pulver mit dem spec. Gew. von 4,857.

Vor dem Löthrohre mit Phosphorsalz geschmolzen, entstand, bei vollständiger Sättigung, in der innern Flamme ein anfänglich braunes Glas, das bei gutem Feuer nach und nach rein blau wurde und das auch nach der Abkühlung seine rein blaue Farbe beibehielt. Ein Gemenge von viel niobiger Säure mit wenig Ilmensäure zeigte das eigenthümliche Verhalten dass die Perle in der innern Flamme blau wurde, so lange das Glas noch heiss war, das aber bei der Abkühlung durch Einwirkung der Luft braun wurde.

Gemenge von niobiger Säure mit viel ilmeniger Säure geben braune Gläser, die nicht blau geblasen werden können. Sehr charakteristisch für reine niobige Säure ist endlich noch ihr Verhalten beim Kochen ihres Hydrats mit Salzsäure und Zinn. Da es aber bei dieser Probe sehr viel auf die Proportion der einzelnen Stoffe und auf die Stärke der Salzsäure ankommt, so muss man sich dabei streng an nachstehende Vorschrift halten.

4 Gran der zu untersuchenden Säuren schmelze man mit etwas Kalihydrat, löse das Salz in Wasser, fälle das Hydrat durch Salzsäure und Ammoniak und filtrire. Das abgetropfte,

noch nasse Hydrat vermische man in einem kleinen Kolben mit 240 Gran starker Salzsäure von 1,19 spec. Gew. setze zu der trüben Flüssigkeit 10 Gran Zinnfolie und erwärme bis zum Kochen so lange, bis das Zinn grösstentheils gelöst ist. Hierauf setze man zu der Flüssigkeit 1 Unze Wasser und filtrire.

Dabei entsteht, bei Anwendung reiner niobiger Säure, eine dunkelblaue Lösung, die aber beim Aussetzen an die Luft nicht grün und hierauf braun wird, wie diess der Fall ist, wenn der niobigen Säure Säuren des Ilmeniums beigemengt waren, sondern die Flüssigkeit wird aus dunkelblau nach und nach hellblau und zuletzt farblos.

Reine Säuren des Ilmeniums geben unter diesen Umständen keine *blauen*, sondern rein *braune* Lösungen, die an der Luft nach und nach heller und erst nach längerer Zeit farblos werden.

3) Ueber Darstellung von ilmeniger Säure aus Columbit von Haddam.

Nach zweimaliger Behandlung der rohen Säuren des Columbits mit Salzsäure und Fällen mit schwefels. Kali waren von 120 Gran Säuren 60 Gran gefällt und 60 Gran in der verdünnten Salzsäure gelöst geblieben. Man bereitete auf gleiche Weise eine grössere Menge der letzteren und fällte sie durch Natronlauge und Ammoniak. Hierauf wurden sie in Flusssäure gelöst und mit ihrem Aequivalente Fluorkalium versetzt. Dabei bildete sich ein schleimiger Niederschlag, der aus einem Gemenge von Kalium-Tantalfluorid und Kalium-Siliciumfluorid bestand.

Die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit wurde eingedampft und der Krystallisation unterworfen.

Dabei bildeten sich zuerst prismatische Krystalle eines Salzes Nro. 1.

Die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit wurde noch weiter eingedampft.

Nach dem Erkalten der Lösung bildeten sich jetzt blättrige Krystalle eines Salzes No. 2.

Die hiervon abgegossene Flüssigkeit liess man bei der Temperatur des Zimmers eintrocknen. Dabei blieb ein Salz

No. 3 in undeutlichen Krystallen, die grosse Neigung hatten zu effloresciren.

Diese Salze wurden jetzt näher untersucht und dabei dieselbe Methode der Analyse angewandt, die bereits bei der Zerlegung des Kalium-Niobfluorürs angegeben wurde.

Das prismatische Salz No. 1 gab:

Metallsäure 47,41;

Schwefelsaures Kali 51,318 mit 23,038 Kalium;

Fluor 31,82;

Wasser durch Erhitzen 6,25; aus der Differenz 6,242.

Dieses prismatische Salz war offenbar das bereits von Marignac beobachtete hexagonale Kalium-Metallfluorid mit der Formel $5KFl + 3R_2Fl_3 + n\dot{H}$. Berechnet man daher das Atom-Gew. des in dieser Verbindung enthaltenen Metalls nach der gefundenen Menge von Kalium und Metallsäure, so erhält man für das Metall das Atom-Gew. 684,9. Danach enthalten 47,41 Metallsäure 8,51 Sauerstoff und 38,90 Metall.

Die Verbindung bestand demnach aus:

Metall . . .	38,900
Kalium . . .	23,038
Fluor	31,820
Wasser . . .	6,242
	100,000

Das prismatische Salz No. 1 war daher nach der Formel $5KFl + 3R_2Fl_3 + 6\dot{H}$ zusammengesetzt. Aus dem gefundenen Atom-Gew. des in dieser Verbindung enthaltenen Metalls von 684,9 ergiebt sich, dass dasselbe aus 1 At. Niobium und 2 At. Ilmenium bestand, denn $\left(\frac{713,6 + 2 . 654,7}{3}\right) = 687,3$. Das prismatische Salz No. 1 erhält dadurch die specielle Formel $5KFl + 3(Nb^{1}/_{3}\,Il^{2}/_{3})_2Fl_3 + 6\dot{H}$. Diese Formel giebt:

			Ber.	Gef.
2Nb	1427,2	4045,0	38,75	38,900
4Il	2618,8			
5K		2444,0	23,41	23,038
14Fl . . .		3273,2	31,38	31,820
$6\dot{H}$ . . .		675,0	6,46	6,242
		10437,2	100,00	100,000

Die in diesem prismatischen Salze enthaltene metallische Säure hatte ein spec. Gew. von 4,733.

Mit Salzsäure und Zinn gekocht gab sie eine blaue Lösung, die aber ihre Farbe rasch veränderte, da sie schon während des Filtrirens grün wurde und sich später durch Einfluss der Luft braun färbte.

Das blättrige Salz No. 2 gab:

Metallsäure 44,06;
Schwefelsaures Kali 58,00 mit 26,03 Kalium;
Fluor 30,80;
Wasser aus der Differenz 7,09.

Da dieses blättrige Salz im wasserfreien Zustande nach der Formel $2KFl + R_2Fl_3$ zusammengesetzt war, so beträgt das Atom-Gew. des darin enthaltenen Metalls, nach der gefundenen Menge Kalium und Metallsäure berechnet, 677,3. Das Metall bestand demnach aus 1 At. Niobium und 3 At. Ilmenium, denn $\left(\frac{713,6 + 3 . 654,7}{4}\right) = 679,1$. Das Salz entsprach demnach der Formel $2(2KFl + (Nb^{1}/_{4}\,Il^{3}/_{4})_2Fl_3) + 5\dot{H}$. Diese Formel giebt:

			Ber.	Gef.
1Nb	713,6	2677,7	35,53	36,08
3Il	1964,1			
4K	. . .	1955,2	25,95	26,05
10Fl	. . .	2338,0	31,06	30,80
$5\dot{H}$	. . .	562,5	7,46	7,09
		7533,4	100,00	100,00

Die aus diesem blättrigen Salze abgeschiedene Metallsäure hatte ein spec. Gew. von 4,69.

Bei der Zinnprobe gab sie eine blaue Lösung, die aber ihre Farbe rasch veränderte und durch Grün in Braun überging.

Das Salz No. 3 aus der Mutterlauge wurde mit saurem schwefelsauren Kali eingedampft. Dabei verflüchtigte sich viel schwefelsaures Ammoniak, dessen Ammoniak-Gehalt daher rührt, dass Säuren der Tantalgruppe beim Fällen Ammoniak anfnehmen. Das A-Sulfat wurde in Kalium-Metallfluorür umgewandelt und krystallisirt. Man erhielt jetzt blättrige Krystalle, deren Aussehen nicht verschieden war von dem des blättrigen Kalium-Niobfluorürs. Das in diesen Krystallen enthaltene Metall war aber jetzt reines Ilmenium.

Bei der Analyse dieser Krystalle wurde erhalten:
Ilmenige Säure 43,13 mit 35,09 Ilmenium;
Kalium 25,92;
Fluor 31,85;
Wasser aus der Differenz 7,14.

Man erhielt also

Ilmenium . . .	35,09
Kalium . . .	25,92
Fluor	31,85
Wasser . . .	7,14
	100,00

Das blättrige Kalium-Ilmenfluorür bestand also aus $2(2KFl + Il_2Fl_3) + 5\dot{H}$. Diese Formel giebt:

		Ber.	Gef.
4Il	2618,8	35,03	35,09
4K	1955,2	26,15	25,92
10Fl	2338,0	31,30	31,85
$5\dot{H}$	562,5	7,52	7,14
	7474,5	100,00	100,00

Die aus diesem Salze abgeschiedene ilmenige Säure hatte ein spec. Gew. von 4,35.

Sie gab beim Kochen mit starker Salzsäure und Zinn eine rein braune Lösung.

Was das spec. Gew. dieser aus Kalium-Ilmenfluorür abgeschiedenen ilmenigen Säure von 4,35 anbelangt, so ist es höher als ich es früher bei verschiedenen Gelegenheiten beobachtet habe. Ich hatte gefunden, dass in dem Columbite von Haddam eine metallische Säure enthalten sei, deren spec. Gew. 5,10 betrug und die durch Behandeln ihres B-Sulfats mit Salzsäure von 1,09 zerfiel in:

Niobige Säure	76,76
Ilmenige Säure	23,24.

Die so dargestellte niobige Säure hatte ein spec. Gew. von 5,17 und die ilmenige Säure von 4,05.

Diese niobige Säure enthielt aber noch Tantalsäure, wesshalb ihr spec. Gew. zu hoch erhalten wurde und die ilmenige Säure enthielt Kieselsäure aus der Natronlauge, wesshalb das

spec. Gew. zu niedrig war. Ich habe zwar stets, vor der Bestimmung des spec. Gew. der ilmenigen Säure, die auf gleiche Weise aus verschiedenen Mineralien dargestellt worden war, die Vorsicht gebraucht, dieselbe vor der Wägung mit einem Gemenge von saurem schwefels. Kali und Fluornatrium umzuschmelzen. Dabei wurde aber die Kieselsäure nicht vollständig entfernt; denn wenn man solche ilmenige Säure in Flusssäure löste und zu dieser Lösung Fluorkalium setzte, so entstand stets ein beträchtlicher schleimiger Niederschlag von Kalium-Siliciumfluorid.

Aus der Säure des Aeschynits erhielt ich ein krystallisirtes Kalium-Ilmenfluorid, das nach der Zerlegung mit Schwefelsäure eine Säure des Ilmeniums gab, mit dem spec. Gew. von 3,95. Diese Säure habe ich ursprünglich für ilmenige Säure ($\dddot{\bar{\mathrm{I}}}\mathrm{l}$) gehalten. Dieselbe war aber, wie ich bereits mitgetheilt habe, ilmenige Ilmensäure ($\dot{\mathrm{I}}\mathrm{l}$), welcher Umstand ihr niedriges spec. Gew. erklärt.

Die spec. Gew. der Säuren des Ilmeniums sind daher folgende:

Ilmenige Säure ($\dddot{\bar{\mathrm{I}}}\mathrm{l}$) 4,35 aus Columbit;
Ilmenige Ilmensäure ($\dot{\mathrm{I}}\mathrm{l}$) 3,95 } aus Aeschynit.
Ilmensäure ($\ddot{\mathrm{I}}\mathrm{l}$) 3,91 }

4) Ueber die Zusammensetzung des Columbits von Haddam.

Bei meiner früheren Untersuchung des Columbits von Haddam, mit dem spec. Gew. von 5,80, erhielt ich:

Zinnsäure	0,40	
Wolframsäure	0,26	
Tantalsäure } Niobige Säure }	52,27	78,22
Ilmenige Säure	25,95	
Eisenoxydul	14,06	
Manganoxydul	5,63	
Talkerde	0,49	
	99,06	

Bei vorstehender Scheidung der Säuren der Tantal-Gruppe dieses Minerals wurden aus 120 Th. Säure erhalten:

		Tantalsäure	niobige Säure	ilmenige Säure
Tantalsäure	17,36	17,36	—	—
Niobige Säure . . .	51,19	—	51,19	—
Säure im prismatischem Salze	14,53	—	9,23	5,30
Säure im blättrigen Salze	9,93	—	2,75	7,18
Ilmenige Säure aus der Mutterlauge . . .	26,99	—	—	26,99
	120,00	17,36	63,17	39,47

Man erhielt also aus 120 Th. Säuren:

Tantalsäure	17,36
Niobige Säure . . .	63,17
Ilmenige Säure . . .	39,47
	120,00

78,22 Th. Säuren würden also gegeben haben:

Tantalsäure	11,31	= 10,77 ($\ddot{\bar{T}}a$)
Niobige Säure . . .	41,17	
Ilmenige Säure . . .	25,74	
	78,22	

Der Columbit von Haddam bestand daher aus:

		Sauerstoff		Gef.	Ang.
Zinnsäure	0,40	—			
Wolframsäure . . .	0,26	—			
Tantalige Säure . .	10,77	1,60			
Niobige Säure . .	41,17	7,15	13,54	2,96	3,00
Ilmenige Säure . .	25,74	4,79			
Eisenoxydul . . .	14,06	3,12			
Manganoxydul . .	5,63	1,26	4,57	1	1
Talkerde	0,49	0,19			
	98,52				

Der Columbit von Haddam ist daher nach der Formel $\dot{R}\ddot{R}$ zusammengesetzt. $\dot{R} = (\dot{Fe}\dot{Mn})$; $\ddot{R} = (\ddot{\bar{T}}a\ddot{N}b\ddot{\bar{I}}l)$.

5) Ueber die Zusammensetzung des Columbits von Bodenmais.

Bei meiner früheren Untersuchung des Columbits von Bodenmais mit dem spec. Gew. von 6,29 wurde erhalten:

Zinnsäure	0,45
Tantalsäure	25,25
Niobige Säure . . .	41,68
Uebertrag	67,38

Uebertrag	67,38
Ilmenige Säure . . .	14,09
Eisenoxydul	14,30
Manganoxydul . . .	3,85
Kupferoxyd	0,13
	99,75

Bei einer neuen Untersuchung einer anderen Probe dieses Minerals, wobei die darin enthaltenen Metallsäuren durch Krystallisation der Kalium-Metallfluoride geschieden wurden, erhielt ich:

		Sauerstoff		Gef.	Ang.
Zinnsäure	0,36	—			
Tantalige Säure . .	28,12	4,17			
Niobige Säure . .	35,49	6,16	13,38	2,93	3,00
Ilmenige Säure . .	16,38	3,05			
Eisenoxydul . . .	14,11	3,13			
Manganoxydul . .	4,13	0,92	4,57	1	1
Talkerde	1,27	0,50			
Kupferoxyd . . .	0,13	0,02			
	99,99				

Der Columbit von Bodenmais ist daher ebenso wie der von Haddam nach der Formel $\dot{R}\dddot{\bar{R}}$ zusammengesetzt;

$$\dot{R} = (\dot{Fe}\dot{Mn});\ \dddot{\bar{R}} = (\dddot{\bar{Ta}}\dddot{\bar{Nb}}\dddot{\bar{Il}}).$$

6) Ueber die Zusammensetzung des Columbits von Grönland.

Der Columbit von Grönland wurde zuerst von Oesten und später von mir untersucht.

Nach Oesten hatte dieses Mineral ein spec. Gew. von 5,375 und bestand aus:

Zinnoxyd	0,17
Metallsäure	77,80
Eisenoxydul	16,52
Manganoxydul . . .	4,95
Kalk	0,39
	99,83

Der von mir untersuchte Columbit von Grönland hatte ein spec. Gew. von 5,40. Die Quantität der Metallsäuren betrug 78,40 p.C. Das spec. Gew. dieser Metallsäuren betrug 4,60. Bei der Behandlung ihres B-Sulfats mit Salzsäure von 1,09 spec. Gew. zerfielen sie in:

Ungelöste Säure . . .	52,76
Gelöste Säure . . .	25,64
	78,40

Als Resultat der Analyse wurde erhalten:

Metallsäure	78,40
Eisenoxydul	16,41
Manganoxydul . . .	4,50
Talkerde	0,60
	99,91

Ausserdem hat kürzlich Marignac angegeben, dass er in einem grönländischen Columbite mit dem spec. Gew. von 5,36 eine geringe Menge Tantalsäure gefunden habe, nämlich 3,30 p.C.

Ich habe gegenwärtig den Columbit von Grönland von Neuem untersucht. Dabei erhielt ich 78,56 p.C. Metallsäuren mit Spuren von Zinnoxyd und 0,56 p.C. tantaliger Säure.

Der Rest von 78 p.C. zerfiel beim Lösen in Salzsäure und Fällen mit schwefelsaurem Kali in

Ungelöste Säure	54,32 Th.
Gelöste Säure	23,68 „

Aus beiden Säuren wurden Kalium-Metallfluoride dargestellt und diese näher untersucht.

Die in Salzsäure ungelöste Säure gab dabei ein Salz von dem 100 Th. gaben:

Metallsäuren 46,00;
Schwefelsaures Kali 56,025 mit 25,15 Kalium;
Fluor 31,06;
Wasser 5,36.

Berechnet man jetzt das Atom-Gew. des in dieser Verbindung enthaltenen Metalls nach der Menge des gefundenen Fluors, so erhält man folgende Zahlen:

Fluor für Kalium	12,03,
Fluor für Metall	19,03.

Das Atom-Gew. der Metallsäure findet man dann durch folgende Gleichung:

$$19{,}03 : 46{,}00 = (3 . 233{,}8) : x$$

und hieraus x = 1695,4.

Da nun die aus obiger Verbindung dargestellten Metall-

säuren nach der Formel $\dddot{R}$ zusammengesetzt sind, so beträgt das Atom-Gew. des Metalls: $\left(\frac{1695,4 - 3,00}{2}\right) = 697,7$

Dieses Metall besteht daher aus 2 At. Niobium und 1 At. Ilmenium, denn $\left(\frac{2 . 713,6 + 654,7}{3}\right) = 693,9.$

Die aus vorstehend untersuchtem Fluoride abgeschiedene Metallsäure hatte ein spec. Gew. von 4,60.

Sie gab mit Phosphorsalz ein braunes Glas.

Bei der Zinnprobe entstand eine dunkelblaue Lösung, die blau gefärbt durchs Filter ging und erst nach längerem Stehen an der Luft ihre blaue Farbe verlor und lichtbraun wurde. Die in Salzsäure gelöste Säure gab ein Kalium-Metallfluorid, von dem 100 Th. zerfielen in:

Metallsäure 45,14 Th.;
Schwefelsaures Kali 54,70 Th. mit 24,55 Kalium;
Fluor 31,34;
Wasser 6,50.

Da nun 24,55 Kalium 11,74 Fluor brauchen, so bleiben 19,60 Fluor für 45,14 Metallsäuren.

Nach obigen Formeln berechnet, beträgt das Atom-Gew. der aus diesem Fluoride abgeschiedenen Metallsäure 1615,3 und des darin enthaltenen Metalls 657,6.

Diese Zahl kommt dem Atom-Gew. des Ilmeniums von 654,7 so nahe, dass das in diesem Fluoride enthaltene Metall als fast reines Ilmenium betrachtet werden kann. Genau berechnet entspricht das Metall einem Gemenge von 20 At. Ilmenium und 1 At. Niobium, denn ein solches Gemenge würde ein Atom-Gew. von 657,1 besitzen.

Die aus diesem Fluoride abgeschiedene Metallsäure hatte ein spec. Gew. von 4,41.

Sie gab mit Phosphorsalz ein braunes Glas.

Bei der Zinnprobe entstand eine blaue Lösung, die aber durch Einwirkung der Luft ihre blaue Farbe fast augenblicklich verlor und daher beim Filtriren sogleich rein braun gefärbt durchs Filter ging.

Obige 78,56 p.C. Metallsäuren des Columbits von Grönland bestanden daher aus:

		tantalige Säure	niobige Säure	ilmenige Säure
Tantalige Säure	0,56	0,56	—	—
In Salzsäure ungelöste Säure	54,32	—	37,09	17,23
In Salzsäure gelöste Säure .	23,68	—	1,18	22,50
	78,56	0,56	38,27	39,73

Der Columbit von Grönland bestand daher nach dieser neuen Analyse aus:

		Sauerstoff		Gef. Prop.	Ang. Prop.
Zinnoxyd	Spuren				
Tantalige Säure . .	0,56	0,08			
Niobige Säure . . .	38,27	6,64	14,12	2,94	3
Ilmenige Säure . . .	39,73	7,40			
Eisenoxydul . . .	16,54	3,67			
Manganoxydul . . .	5,00	1,12	4,79	1	1
Talkerde	0,06	0,02			
	100,16				

Der Columbit von Grönland ist daher ebenso wie die Columbite von Haddam und Bodenmais, nach der Formel $\dot{R}\dddot{R}$ zusammengesetzt.

7) Schluss-Bemerkungen über die Darstellung von niobiger Säure und ilmeniger Säure aus Columbiten.

Nach vorstehenden Untersuchungen enthalten die Columbite niobige und ilmenige Säure in folgenden Proportionen:

Columbit von Bodenmais:

		In 100 Th.
Niobige Säure . .	35,49	68,42
Ilmenige Säure . .	16,38	31,58
	51,87	100,00

Columbit von Haddam:

Niobige Säure . .	41,17	61,51
Ilmenige Säure . .	25,74	38,49
	66,91	100,00

Columbit von Grönland:

Niobige Säure . .	38,27	49,07
Ilmenige Säure . .	39,73	50,93
	78,00	100,00

Aus diesen Proportionen ergiebt sich, dass sich die Columbite von Bodenmais und Haddam vorzugsweise zur Darstellung von niobiger Säure und der von Grönland zur Darstellung von ilmeniger Säure eignen.

a) Darstellung von niobiger Säure.

Man bereite auf bekannte Weise aus Columbit A-Sulfat der metallischen Säuren, verwandle dieselben in Hydrat und löse dasselbe noch nass in heisser starker Salzsäure. Dabei nehme man auf 20 Gran Metallsäure 4 Unzen Salzsäure von 1,20 spec. Gew., verdünne die Lösung mit 13 Unzen kochendem Wasser und setze zu dieser Lösung 1 Unze schwefels. Kali. Während der Auflösung des letzteren in der heissen Flüssigkeit und nach dem Erkalten derselben bildet sich ein Niederschlag, der vorzugsweise aus B-Sulfat von niobiger Säure und Tantalsäure besteht, während die ilmenige Säure vorzugsweise in Lösung bleibt. Doch ist dieser Niederschlag nicht ganz frei von ilmeniger Säure. Man muss ihn daher zum zweiten Male in denselben Proportionen von Salzsäure und Wasser lösen und nochmals durch schwefelsaures Kali fällen.

Man glühe dieses zum zweiten Male gefällte B-Sulfat, schmelze die Säure mit Kalihydrat, löse in Wasser und fälle mit Salzsäure und Ammoniak. Das so dargestellte Hydrat löse man noch nass in Flusssäure, versetze die Lösung mit ihrem Aequivalente Fluorkalium und verdünne diese Lösung mit so viel Wasser, dass auf 1 Th. Kalium-Metallfluorid ungefähr 12 Th. Wasser kommen. Dabei scheidet sich sogleich ein krystallinischer Niederschlag von Kalium-Tantalfluorid ab, der aber gewöhnlich durch Kalium-Siliciumfluorid verunreinigt ist. Man lasse dieses Gemenge 24 Stunden bei niedriger Temperatur stehen, damit sich das Kalium-Tantalfluorid gut ausscheide und filtrire nach Verlauf dieser Zeit. Die so erhaltene klare Lösung verdampfe man zum Krystallisiren, löse die erhaltenen Krystalle nochmals in wenig reinem heissen Wasser und krystallisire zum zweiten Male. Die so erhaltenen Krystalle sind jetzt reines Kalium-Niobfluorür.

Die Mutterlaugen können zur Darstellung neuer Mengen von niobiger und ilmeniger Säure benutzt werden, wobei man die darin enthaltenen Säuren einer ganz gleichen Behandlung unterwerfen muss, wie vorstehend beschrieben wurde.

Die Charaktere der reinen niobigen Säure sind:

1) At.-Gew. der Säure 1727,2 und des Metalls 713,6.

2) Spec. Gew. der niobigen Säure 4,857.

3) Rein blaue Färbung der Lösung bei der Zinnprobe, die beim Stehen an der Luft nicht braun werden darf.

4) Blaue Färbung des Phosphorsalzes bei langem Erhitzen der gesättigten Perle in der innern Flamme.

b) Darstellung der ilmenigen Säure.

Die bei vorstehender Darstellung des B-Sulfats der niobigen Säure erhaltenen sauren Lösungen enthalten jetzt die ilmenige Säure im unreinen Zustande. Man fälle dieselbe durch Natronlauge und Ammoniak. Das dabei niederfallende Hydrat der ilmenigen Säure schmelze man mit saurem schwefelsauren Kali unter Zusatz von Fluornatrium und behandle das geschmolzene Salz mit warmem Wasser, wobei A-Sulfat der ilmenigen Säure ungelöst bleibt. Diese Behandlung hat den Zweck, Kieselerde, Thonerde, Eisenoxyd und auch möglicherweise beigemengte Titansäure zu entfernen. Das A-Sulfat der ilmenigen Säure wird jetzt ganz ebenso wie vorstehend angegeben in Kalium-Ilmenfluorür umgewandelt, von dem Kalium-Tantalfluoride geschieden und krystallisirt.

Dabei ist aber zu bemerken, dass das Kalium-Ilmenfluorür einer successiven Krystallisation unterworfen werden muss. Die Krystalle, welche sich zuerst bildeten, enthielten noch auf 2 At. Ilmenium 1 At. Niobium. Hierauf erhielt man Krystalle, die auf 3 At. Ilmenium noch 1 At. Niobium enthielten und erst nachdem sich diese Krystalle abgesetzt hatten, war in der Lösung kein Niobium mehr enthalten. Als Regel gilt daher, dass man die successive Krystallisation des Kalium-Ilmenfluorids so lange fortsetzen muss, bis man Krystalle erhält, deren Säure bei der Zinnprobe eine rein braune Lösung giebt.

Die Säure der Krystalle mit einem Gehalt an Niobium muss wieder der Behandlung mit Salzsäure und schwefelsaurem Kali unterworfen und von neuem in Kalium-Ilmenfluorid umgewandelt und krystallisirt werden.

Die Charaktere der reinen ilmenigen Säure sind:

1) Atom-Gew. der ilmenigen Säure 1609,4, des Ilmeniums 654,7.

2) Spec. Gew. der ilmenigen Säure 4,35.

3) Rein braune Färbung der Lösung bei der Zinnprobe.

4) Braune Färbung des Phosphorsalzes in der inneren Flamme.

XIV.

Ueber einige Verbindungen der Wolframsäure.

Von

Franz Ullik,

Assistenten der Chemie an der technischen Hochschule zu Graz.

(Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien. Bd. 56. 1867. Juni u. Juli.)

Die Aehnlichkeit, welche im chemischen Charakter zwischen Molybdänsäure und Wolframsäure herrscht, veranlasste mich zu einigen Versuchen mit letzterer Säure. Sie zielten dahin, zu ermitteln, ob für mehrere Salze der Molybdänsäure die bezüglichen Analoga von der Wolframsäure erhalten werden können oder nicht.

Ich hatte erkannt, dass das von mir dargestellte Salz der Molybdänsäure von der Zusammensetzung $KO,2NaO,3MoO_3 + 14HO$ in seinen Eigenschaften vollkommen mit dem Kalisalze Delafontaine's, dem er die Formel $KO,MoO_3 + 5HO$ gab, übereinstimme, und sah mich zu der Annahme gezwungen, dass beide Körper identisch sind. Es fiel mir dann sogleich auf, dass das von Anthon bereits vor etwa 30 Jahren dargestellte neutrale Kalisalz der Wolframsäure ganz dieselbe Zusammensetzung besitzt, wie jenes Delafontaine'sche Molybdänsäuresalz.

Anthon*) leitete aus seinen Analysen die Formel $KO,WoO_3 + 5HO$ ab, und die Krystallform dieses Salzes, sowie die sonstigen Eigenschaften, wie sie Anthon beschreibt, gleichen denen des Delafontaine'schen und des von mir dargestellten Salzes. Es lag daher der Gedanke nahe, das Anthon'sche Salz könnte etwa auch ein kali- und natronhaltiges Salz der Wolframsäure von analoger Zusammensetzung

*) Dies. Journ. 8, 399.

mit dem betreffenden molybdänsauren Salz und isomorph mit diesem sein, und dass Anthon aus demselben Grunde, nämlich wegen Verwendung natronhaltiger Kalipräparate in einen Irrthum verfiel, wie Delafontaine. In dieser Richtung angestellte Versuche bestätigten meine Vermuthung.

So oft ich auch Wolframsäurehydrat mit der Lösung einer entsprechenden Menge reinen kohlensauren Kali's kochte, oder dieselbe Säure mit der äquivalenten Menge von reinem kohlensauren Kali zusammenschmolz, und die geschmolzene Masse in Wasser löste, sodann die Lösungen zur Krystallisation brachte, erhielt ich nie ein Salz von den Eigenschaften des Anthon'schen, sondern stets ein solches, welches in seiner Zusammensetzung und seinen Eigenschaften mit dem einfachsauren molybdänsauren Kali übereinstimmte. Es tritt in äusserst kleinen Krystallen auf, ist ungemein leicht löslich in Wasser und absorbirt ziemlich rasch Kohlensäure aus der Luft. Nach längerem Liegen an der Luft löst es sich dann auch nicht mehr vollständig auf, sondern hinterlässt bei Behandlung mit Wasser ein schwerlösliches, säurereicheres Salz. Sowie bei der Darstellung des entsprechenden molybdänsauren Salzes erfolgt auch bei der vorhin angegebenen Bereitung dieser Wolframsäureverbindung zunächst aus der erhaltenen Lösung die Abscheidung eines schwerlöslichen, säurereicheren Salzes in glänzenden nadelförmigen Krystallen, und erst bei weiterem Verdampfen krystallisirt das neutrale Salz. Das letztere schmilzt, wie das analoge molybdänsaure, erst bei ziemlich hoher Temperatur, und die geschmolzene Masse zeigt nach dem Erstarren beim Erkalten ein ähnliches Verhalten, nur nicht in so hohem Grade. Schmilzt man ganz kleine Mengen, von einigen Milligrammen, so zerfällt die Masse nach dem vollständigen Erkalten auch in ein weisses, feines Pulver. Bei grösseren Mengen bemerkt man diess nicht, aber während die erstarrte Masse, so lange sie noch warm ist, krystallinische Structur und Glasglanz besitzt, ziemlich hart und fest ist, verliert sie, nach erfolgter Abkühlung, jene Structur und den Glanz, und lässt sich dann zwischen den Fingern leicht zu Pulver zerreiben. Das krystallisirte Salz enthält zwar Wasser, dessen Menge aber sehr gering ist, und welches wohl als

mechanisch eingeschlossen betrachtet werden kann, wofür auch das Decrepitiren beim Erhitzen spricht.

0,9865 Grm. des krystallinischen Salzes gaben 0,0222 Grm. Wasser, was 2,250 Proc. entspricht;

0,9451 Grm. des krystallinischen Salzes gaben 0,0252 Grm. Wasser, was 2,672 Proc. entspricht.

Die Analyse*) des geschmolzenen Salzes gab folgende Resultate:

I. 0,9643 Grm. gaben 0,6820 Grm. Wolframsäure und 0,5222 Grm. schwefelsaures Kali = 0,2823 Kali.

II. 0,9199 von zweiter Bereitung gaben 0,6502 Grm. Wolframsäure und 0,4988 Grm. schwefelsaures Kali, entsprechend 0,2697 Kali.

In Proc.:

	I.	II.	Mittel
Kali	29,275	29,318	29,296
Wolframsäure .	70,724	70,681	70,702

woraus sich die Formel KO,WoO_3 ergiebt:

	Ber.	Gef.
KO . . .	28,878	29,296
WoO_3 **) .	71,122	70,702

Marignac***) weist auch die Existenz eines wasserfreien einfach wolframsauren Kalis nach, welches er dargestellt und analysirt hat.

Das Salz $KO,2NaO,3WoO_3 + 14HO$ erhielt ich nun auf folgende Weise: Entweder durch Zusammenschmelzen von Wolframsäure mit einem Gemenge von kohlensaurem Kali und kohlensaurem Natron (auf ein Aequiv. WoO_3, ein Aequiv. KO,CO_2 und 2 Aequiv. NaO,CO_2), Auflösen der geschmolzenen Masse in Wasser, oder durch Kochen von Wolframsäurehydrat mit der Lösung eines Gemenges der beiden kohlensauren Salze

*) Die Bestimmung der Wolframsäure in diesen, wie in allen folgenden Salzen, geschah nach der Methode von Scheele, durch Abscheidung mittelst Salzsäure in der Weise, wie sie Scheibler (dies. Journ. 83, 281) bei der Analyse der wolframsauren Salze anwendete. In der von der Wolframsäure abfiltrirten Lösung wurden die Basen nach allgemein bekannten Methoden bestimmt.

**) Wo = 92.

***) Dies. Journ. 94, 357.

in dem erforderlichen Verhältnisse, oder durch Behandlung des Wolframsäurehydrates mit einer stark natronhaltigen Kalilauge, so dass letztere vorwaltete. Die erhaltenen Lösungen wurden der freiwilligen Verdunstung überlassen. Die Verbindung scheidet sich in ziemlich grossen hexagonalen Prismen, gewöhnlich in Combination mit der sechsseitigen Pyramide und der Endfläche ab. Die Krystalle gleichen vollkommen denen des analog zusammengesetzten Molybdänsäuresalzes.

Das Salz ist in kaltem und heissem Wasser leicht löslich. Noch unter der Rothglühhitze schmilzt es zu einer farblosen klaren Flüssigkeit, welche beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Das geschmolzene Salz löst sich auch im kalten Wasser wieder leicht auf. Ganz dieselben Eigenschaften gibt Anthon bei der Beschreibung seines Kalisalzes $KO,WoO_3 + 5HO$ an. Diese Verbindung lässt sich aber, wenn man mit reinen Präparaten arbeitet, nicht darstellen, und der von Anthon erhaltene Körper ist jedenfalls nichts Anderes als das Wolframsäuredoppelsalz von obiger Zusammensetzung. Berechnet man aus den beiden Formeln $KO,WoO_3 + 5HO$ und $KO,2NaO,3WoO_3 + 14HO$ den procentischen Wassergehalt, so erhält man fast absolut gleiche Zahlen, nämlich aus ersterer Formel 21,624 p.C. aus letzterer 21,609 p.C.

Bei der Analyse des auf oben angegebene Weise dargestellten Salzes wurden folgende Resultate erhalten:

I. 1,1975 Grm. gaben 0,2568 Grm. Wasser, 0,7085 Grm. Wolframsäure und 0,397 Grm. Chlorkalium + Chlornatrium; diese lieferten 0,4770 Grm. Kaliumplatinchlorid, welche 0,1456 Grm. Chlorkalium oder 0,0919 Grm. Kali entsprechen; es bleiben hiermit 0,2514 Grm. Chlornatrium = 0,1332 Grm. Natron.

II. 1,4813 Grm. von anderer Bereitung gaben 0,3114 Grm. Wasser, 0,8851 Grm. Wolframsäure, 0,4873 Grm. Chlorkalium + Chlornatrium, aus diesen wurden erhalten 0,5791 Grm. Kaliumplatinchlorid = 0,1767 Grm. Chlorkalium oder 0,1116 Grm. Kali; es ergaben sich dann 0,3106 Grm. Chlornatrium = 0,1645 Grm. Natron.

III. 1,6440 Grm. von einer dritten Bereitung gaben 0,3535 Grm. Wasser, 0,9795 Grm. Wolframsäure und 0,5401 Grm.

Chlorkalium + Chlornatrium, welche 0,6621 Grm. Kaliumplatinchlorid lieferten; diese entsprechen 0,2028 Grm. Chlorkalium oder 0,1275 Grm. Kali. Es ergeben sich daher 0,3373 Grm. Chlornatrium = 0,1787 Grm. Natron.

Die procentische Zusammensetzung ist daher folgende:

	I.	II.	III.	Mittel
Kali	7,674	7,533	7,755	7,654
Natron	11,123	11,105	10,869	11,032
Wolframsäure .	59,164	59,751	59,580	59,498
Wasser . . .	21,444	21,022	21,502	21,322

Daraus ergiebt sich die Formel $KO,2NaO,3WoO_3 + 14HO$.

	Ber.	Gef.
KO . . .	8,077	7,654
2NaO . .	10,633	11,032
$3WoO_3$ . .	59,681	59,498
14HO . .	21,609	21,322

Durch Behandlung von Molybdänsäure mit Magnesia alba und Wasser habe ich das Salz $MgO,MoO_3 + 7HO$ erhalten. Um zu erfahren, ob die Wolframsäure ein analoges Salz zu bilden vermag, unterwarf ich dieselbe der gleichen Behandlung, wobei sich herausstellte, dass unter übrigens gleichen Umständen die Wolframsäure ein von dem der Molybdänsäure etwas verschiedenes Verhalten zeigt. Kocht man nämlich wasserfreie Molybdänsäure mit Magnesia alba (etwas mehr als zur Bildung des neutralen Salzes etwa erforderlich ist) und Wasser, so wird unter Entweichen der Kohlensäure, die Molybdänsäure vollständig aufgelöst; die filtrirte Lösung giebt beim freiwilligen Verdampfen weiter nichts, als Krystalle des Salzes $MgO,MoO_3 + 7HO$. Behandelt man aber wasserfreie Wolframsäure in derselben Weise mit Magnesia alba, so wird, auch bei noch so lange fortgesetztem Kochen, nur eine sehr geringe Menge der Säure in Lösung übergeführt. Wendet man jedoch das gelbe Wolframsäurehydrat an, so wird dieses vollständig gelöst. Am besten verfährt man auf die Weise, dass man die Magnesia alba mit ziemlich viel Wasser anrührt, zum Kochen erhitzt, und während dem Sieden das Wolframsäurehydrat portionenweise und unter beständigem Umrühren, einträgt. Ueberlässt man die erhaltene filtrirte Flüssigkeit dem

freiwilligen Verdampfen, so beginnt zunächst, bei einer gewissen Concentration die Abscheidung einer weissen Substanz, welche in Form dünner, glänzender Krusten auftritt, die unter dem Mikroskope, selbst bei 400facher Vergrösserung, keine deutlichen Krystalle wahrnehmen lassen.

Diese Substanz ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem sehr schwer löslich, und besteht aus Magnesia, Wolframsäure und Wasser; ich habe dieselbe nicht näher untersucht. Später, nachdem sich bei fortschreitender Verdunstung eine ziemlich bedeutende Menge dieses schwerlöslichen Körpers gebildet hat, beginnt die Abscheidung eines, in deutlichen Krystallen auftretenden Salzes. Dieses krystallisirte Salz hat die Zusammensetzung: $MgO, WoO_3 + 7HO$. Filtrirt man die Flüssigkeit, sobald sich Krystalle zeigen, und lässt dann ruhig stehen, so beginnt die Krystallisation auf's Neue, und man erhält dann das Salz von der eben angeführten Zusammensetzung rein, ohne weitere fremde Beimengungen.

Es bildet kleine, glasglänzende Prismen, die entweder lose auftreten, gewöhnlich aber, besonders Anfangs, sich zu warzenförmigen Drusen vereinigen. Es ist luftbeständig, in kaltem Wasser etwas träge, sehr leicht in heissem Wasser löslich. Bei mässiger Hitze verliert es das Wasser und schmilzt selbst bei starker Glühhitze nicht.

Die Analyse lieferte nachstehende Resultate:

I. 0,6637 Grm. des krystallinischen Salzes gaben 0,2009 Grm. Wasser, 0,3849 Grm. Wolframsäure und 0,1893 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia = 0,0682 Grm. Magnesia.

II. 1,1993 Grm. von derselben Bereitung gaben 0,7020 Grm. Wolframsäure und 0,3300 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia = 0,1190 Grm. Magnesia.

III. 1,0533 Grm. krystallinisches Salz von einer zweiten Bereitung gaben 0,3320 Grm. Wasser, 0,6156 Grm. Wolframsäure und 0,2971 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia = 0,1066 Grm. Magnesia.

IV. 0,8628 Grm. von einer dritten Bereitung gaben 0,2727 Grm. Wasser.

Die procentische Zusammensetzung ist somit:

	I.	II.	III.	IV.	Mittel
Magnesia . . .	10,275	9,922	10,120	—	10,106
Wolframsäure . .	57,993	58,534	58,444	—	58,323
Wasser	31,625	—	31,520	31,606	31,583

woraus sich die Formel $MgO,WoO_3 + 7HO$ ergiebt.

	Ber.	Gef.
MgO . .	10,050	10,106
WoO_3 . .	58,291	58,323
$7HO$ . .	31,659	31,583

Das wasserfreie Salz enthält in Procenten:

	I.	II.	Mittel
Magnesia . .	15,028	14,779	14,903
Wolframsäure .	84,817	85,345	85,081

Die Formel MgO,WoO_3 verlangt 14,706 p.C. Magnesia und 85,294 p.C. Wolframsäure.

Die Existenz dieses Magnesiasalzes der Wolframsäure, welches ganz analog der einfachsauren molybdänsauren Magnesia zusammengesetzt ist, veranlasste mich natürlich zu versuchen, ob sich nicht auch die, den von mir dargestellten Doppelsalzen der Molybdänsäure, nämlich $KO,MgO,2MoO_3 + 2HO$ und $NH_4O,MgO,2MoO_3 + 2HO$ entsprechenden Wolframsäureverbindungen darstellen liessen. Meine Versuche hatten jedoch keinen günstigen Erfolg.

Ich will in Kürze über die erhaltenen Resultate berichten.

Vermischt man concentrirte Lösungen der Salze $MgO,WoO_3 + 7HO$ und KO,WoO_3, so entsteht ein weisser, krystallinischer Niederschlag, der in Wasser schwer löslich ist, und aus Magnesia, Kali, Wolframsäure und Wasser besteht. Giesst man verdünnte Lösungen äquivalenter Mengen jener beiden Salze zusammen, so erhält man keinen Niederschlag. Beim Eindampfen der so erhaltenen Flüssigkeit auf dem Wasserbade aber scheidet sich eine dem vorhinerwähnten Niederschlage ähnliche, mehr flockig aussehende, und dieselben Bestandtheile enthaltende Substanz ab. Auch beim freiwilligen Verdampfen der vermischten verdünnten Lösungen der beiden Salze resultirt ein ähnlicher Absatz, der sich anfangs in Form eines dünnen Häutchens, welches sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit bildet, abscheidet.

Bei der Analyse dieser Niederschläge konnte ich keine

übereinstimmenden Resultate erhalten, und es zeigte sich, dass sie keine constante Zusammensetzung hatten.

So erhielt ich bei der Analyse des durch Vermischen der concentrirten Lösungen der betreffenden Salze dargestellten Niederschlages folgende Daten:

Magnesia . . .	6,873	p.C.
Kali	8,869	„
Wolframsäure .	67,381	„
Wasser	15,989	„

Eine andere Portion des auf dieselbe Weise dargestellten Niederschlags gab:

Magnesia . . .	7,77	p.C.
Kali	9,12	„
Wolframsäure .	66,56	„
Wasser	15,933	„

Die weisse Substanz, welche durch freiwilliges Verdampfen der vermischten verdünnten Lösungen erhalten wurde, gab 16,68 p.C. Wasser.

Auf gleiche Weise erhaltene Substanz von einer zweiten Bereitung enthielt 18,577 p.C. Wasser.

Der Niederschlag, welcher durch Vermischen der verdünnten Lösungen und Abdampfen auf dem Wasserbade entstand, lieferte:

I.	Kali	12,883	p.C.
	Wasser	15,004	„

II. Von einer zweiten Bereitung:

Magnesia . . .	5,378	p.C.
Wasser	15,537	„

Am meisten nähern sich diese Resultate einer Zusammensetzung, welche der Formel $KO,MgO,2WoO_3 + 6HO$ entspricht.

KO	13,339
MgO	5,664
$2WoO_3$	65,703
6HO	15,287

Ob wirklich eine derartige Verbindung rein, unter gewissen unbekannten Umständen erhalten werden kann, ob etwa störende Einflüsse die Reinheit beeinträchtigen, und welcher Natur diese Einflüsse sind, konnte ich nicht entscheiden, da ich den Gegenstand aus unten angeführten Gründen nicht

weiter verfolgte. Ich will nur noch erwähnen, dass ich die Beobachtung machte, dass diese durch Vermischen der Lösungen der beiden wolframsauren Salze erhaltenen Flüssigkeiten leicht Kohlensäure aus der Luft absorbiren. Die meisten der Niederschläge brausten auch beim Uebergiessen mit Salzsäure etwas auf, nur jene nicht, welche durch Abdampfen auf dem Wasserbade erhalten wurden. Die Procentgehalte jener Bestandtheile, die ich in letzteren Niederschlägen bestimmt habe, nähern sich auch am meisten den aus obiger Formel berechneten.

Ganz zufällig erhielt ich einmal beim freiwilligen Verdampfen der vermischten verdünnten Lösungen des Kali- und Magnesiasalzes, nachdem beträchtliche Mengen des unlöslichen pulverförmigen Körpers, von dem ich mehrmals abfiltrirte, sich abgeschieden hatten, und als nur noch ein kleiner Rest Mutterlauge vorhanden war, aus dieser sehr kleine, gleichartige Krystalle. Ihre Zusammensetzung entsprach so ziemlich der Formel $KO,MgO,2WoO_3 + 2HO$. Sie waren nicht vollkommen rein, indem ihnen eine, wiewohl sehr geringe Menge des pulverförmigen Niederschlages anhing; auch erhielt ich so wenig davon, dass ich zur Noth eine einzige Analyse machen konnte, welche folgende Werthe gab:

Kali	14,52 p.C.
Magnesia . . .	6,46 „
Wasser	6,48 „

Die Wolframsäurebestimmung verunglückte leider durch ein Versehen.

Die Formel $KO,MgO,2WoO_3 + 2HO$ verlangt folgende procentische Zusammensetzung:

KO	14,853
MgO	6,307
$2WoO_3$	73,163
2HO	5,677

Aus diesem Ergebniss geht hervor, dass die wolframsaure Magnesia mit wolframsaurem Kali denn doch eine, dem Molybdänsäuredoppelsalz analog zusammengesetzte, Verbindung zu bilden im Stande zu sein scheint, die aber schwierig zu erhalten ist, und nur unter gewissen, genau zu berücksichtigenden Umständen entsteht.

Es gelang mir nicht, jene Krystalle willkürlich darzustellen. Nur noch ein zweites Mal bemerkte ich unter scheinbar gleichen Umständen ihr Auftreten. Die Menge, welche ich erhielt, war so gering, und sie waren überdiess so mit der oft erwähnten pulverförmigen Substanz verunreinigt, dass ich sie nicht zu einer Analyse verwenden konnte. In allen übrigen Fällen, wenn ich die Lösungen freiwillig verdampfen liess, bekam ich nicht eine Spur des krystallisirten Körpers.

Ich stellte wohl mehrere Versuche unter modificirten Umständen an, um die Bedingungen zu ermitteln, welche bei der Darstellung des krystallisirten Salzes einzuhalten wären, allein stets erfolglos.

Die Versuche wurden nicht weiter fortgesetzt, da mir das Material ausging, und ich auch mit anderweitigen Arbeiten beschäftiget bin.

Ich habe eine Reihe von molybdänsauren Salzen dargestellt, deren Zusammensetzung sich durch die allgemeine Formel $MO,8MoO_3 + nHO$ ausdrücken lässt. Es ist mir gelungen, eine analoge Verbindung der Wolframsäure darzustellen, nämlich das Natronsalz:

$$NaO,8WoO_3 + 12HO.$$

Es entsteht, wenn man zu der wässerigen Lösung einer gewogenen Menge von metawolframsaurem Natron soviel einer Salpeter- oder Salzsäure von bekanntem Gehalt hinzusetzt, dass auf zwei Aeq. des Salzes, ein Aeq. NO_5 oder HCl kommen, und die erhaltene Flüssigkeit freiwillig verdampfen lässt. Die Verbindung krystallisirt in schönen, mitunter ziemlich grossen, farblosen, oder etwas gelblich gefärbten Krystallen, welche anscheinend dem monoklinischen Systeme angehören. Man erhält sie leichter, wenn man Salzsäure anwendet, als mittelst Salpetersäure.

Sie sind luftbeständig, besitzen einen in den Wachsglanz geneigten Glasglanz, lösen sich in kaltem Wasser sehr leicht auf und lassen sich aus der Lösung unverändert umkrystallisiren. Die Lösung verhält sich ähnlich, wie die Lösungen der metawolframsauren Salze, indem nämlich Säuren darin keine Niederschläge hervorbringen. Bei mässigem Erhitzen verliert das Salz sein Wasser, und bei starker Glühhitze sintern die

Krystalle ein wenig zusammen, wobei durch partielle Reduction eine blaugrüne Färbung eintritt.

Bei der Analyse wurden folgende Resultate erhalten:

I. 1,1240 Grm. des krystallisirten Salzes gaben 0,1138 Grm. Wasser und 0,0819 Grm. schwefelsaures Natron = 0,0357 Grm. Natron.

II. 2,0497 Grm. von einer andern Darstellung gaben 0,2164 Grm. Wasser, 1,7808 Grm. Wolframsäure und 0,1242 Grm. schwefelsaures Natron = 0,0542 Grm. Natron.

III. 2,7793 Grm. krystallisirtes Salz von einer dritten Bereitung gaben 2,4054 Grm. Wolframsäure und 0,2100 Grm. schwefelsaures Natron = 0,0917 Grm. Natron.

IV. 0,8731 Grm. von derselben Bereitung, wie III, gaben 0,0899 Grm. Wasser.

In 100 Theilen enthielt das Salz daher:

	I.	II.	III.	IV.	Mittel
Natron	3,176	2,644	3,299	—	3,039
Wolframsäure . .	—	86,881	86,546	—	86,713
Wasser	10,124	10,557	—	10,296	10,326

Diese Resultate entsprechen der Formel $NaO,8WoO_3 + 12HO$.

	Ber.	Gef.
NaO . . .	2,905	3,039
$8WoO_3$ . .	86,973	86,713
12HO . .	10,122	10,326

Das wasserfreie Salz enthält in 100 Theilen:

	I.	II.	Mittel
Natron . . .	3,533	2,956	3,244
Wolframsäure .	—	97,136	97,136

Die Formel $NaO,8WoO_3$ verlangt 3,233 p.C. Natron und 96,767 p.C. Wolframsäure.

Zur Analyse I. diente das durch Salpetersäure erhaltene Salz, zu den übrigen Analysen wurde das mittelst Salzsäure dargestellte verwendet.

Schliesslich will ich noch einige Versuche anführen, welche zur weiteren Bestätigung der schon mehrfach ausgesprochenen und durch Versuche bekräftigten Ansicht dienen sollen, dass die durch Säuren in den Lösungen der Salze der gewöhnlichen Wolframsäure in der Kälte erzeugten Nieder-

schläge keineswegs reines Wolframsäurehydrat sind, sondern stets geringe Mengen der betreffenden Basis enthalten. Zur Fällung wurde Salzsäure angewendet, und zwar bei dem Natronsalz, verschiedene Mengen der Säure auf dieselbe Menge des Salzes. Aus den Resultaten geht hervor, dass die Niederschläge je nach der Menge der angewandten Säure, verschiedene Zusammensetzung besitzen. Sie dürften vielleicht Gemenge sein von sehr säurereichen Salzen mit Wolframsäurehydrat.

Die Niederschläge wurden nach der Fällung sorgfältig so lange gewaschen, bis das Waschwasser nicht die geringste Reaction mehr auf Chlor zeigte.

Die Bestimmung des Gehaltes an Basis geschah nach den gewöhnlich gebräuchlichen Methoden, nachdem früher die Wolframsäure nach der Methode von Scheele mittelst Salzsäure abgeschieden worden.

Niederschlag I. aus dem Salze $NaO,WoO_3 + 2HO$ erhalten, enthielt im lufttrockenen Zustande:

Natron	2,209 p.C.
Wasser	14,960 „

Die wasserfreie Substanz enthielt 2,598 p.C. Natron.

Niederschlag II. aus demselben Salz erhalten, gab lufttrocken:

Natron	0,972 p.C.
Wasser	12,851 „

Die wasserfreie Substanz enthielt also 1,115 p.C. Natron.

Niederschlag III. aus dem gleichen Salze dargestellt, enthielt, bei 100° getrocknet:

Natron	0,589 p.C.
Wasser	6,046 „

Die wasserfreie Substanz enthielt 0,628 p.C. Natron.

Ein Niederschlag, welcher erhalten wurde durch Fällung einer Lösung des Salzes $MgO,WoO_3 + 7HO$, enthielt, bei 100° getrocknet:

Magnesia	1,05 p.C.
Wasser	7,784 „

XV.

Ueber die typischen und empirischen Formeln in der Mineralogie.

Von

Prof. Dr. v. Kobell.

Die Typentheorie wählt bekanntlich gewisse chemische Verbindungen als Typen für andere, welche mit Austausch ihrer Elemente nach Atomen oder auch Atomgruppen jenen gleichgebildet erscheinen. Die wichtigste Rolle spielt namentlich für die Oxyde und Oxydverbindungen der Typus des Wassers, indem dessen Wasserstoff durch die Elemente solcher Verbindungen, welche nicht Sauerstoff sind, in der Art ersetzt wird, dass von diesen entweder 1 At. auch 1 At. Wasserstoff ersetzt oder dass 1 At. 2 At. Wasserstoff ersetzt oder 3, 4, 6 etc. Diese Ersetzungsfähigkeit verschiedener Elemente hat man deren *Atomigkeit* genannt. So sind Chlor und Fluor einatomig, weil 1 At. derselben 1 At. Wasserstoff ersetzt, ebenso Kalium, Natrium u. a.; dagegen sind Sauerstoff, Schwefel, Calcium, Magnesium etc. zweiatomig und ersetzt 1 At. derselben 2 At. Wasserstoff; Silicium ist vieratomig, Aluminium sechsatomig u. s. w.

Die neuere Chemie hat die Atomigkeit der verschiedenen Elemente oder auch gewisser Gruppen derselben (Radicale) ausgemittelt und danach chemische Formeln entworfen und sind die in der Natur vorkommenden Silicate von ihr dem Typus des Wassers zugetheilt oder auf analog gebildete Kieselsäuren (Kieselsäurehydrate) bezogen werden.

Es entsteht nun die Frage, ob es für die Mineralogie zweckmässig sei, ihre bisherigen chemischen Formeln aufzugeben und die neuen der Typentheorie einzuführen. Eine Betrachtung der Silicate in dieser Beziehung dürfte zur Beantwortung dienen.

Was zunächst das Hypothetische an den älteren und neueren Formel betrifft, so haben beide daran gleichen Antheil, denn in welchem Zustande die Elemente in einer chemischen Verbindung wirklich vorhanden, wissen wir nicht,

und die Begriffe der Atomigkeit und die Aufstellung der Radicale haben das Gebiet der Hypothesen eher erweitert als verringert *).

Es handelt sich daher bei den Formeln wesentlich darum, mit Hilfe von Hypothesen solche zu geben, welche der Art und dem Verhalten der betreffenden Verbindung möglichst entsprechen und geeignet sind, eine Vergleichung mit andern in einfacher Weise zu vermitteln, auch Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Analysen zu geben und unwahrscheinliche Verhältnisse als solche zu kennzeichnen. Dabei offenbaren sich gewisse Gesetze, welche an den einfacheren Verbindungen zunächst erkannt, in den complicirteren wiedergefunden werden und die Combinationen regeln und beschränken.

Wenn die Mathematik angiebt, wie aus einer bestimmten Krystallform alle übrigen, die man kennt oder die man haben will, abgeleitet werden können, so offenbart sie damit kein Naturgesetz, und wenn jedes Silicat, auch ein ganz willkürlich erdachtes, auf eine Siliciumsäure bezogen und dem Typus des Wassers zugetheilt werden kann, so ist damit ebensowenig ein Naturgesetz angezeigt. Das ist aber nach den neueren Anschauungen bei den Silicaten der Fall.

Weltzien **), welcher den grössten Theil der bekannten Silicate berechnet und nach der Anzahl der Siliciumatome classificirt hat, führt über 100 Siliciumsäuren (Kieselerdehydrate) an und darunter Reihen von gleichem Siliciumgehalt, deren gesammte Sauerstoffatome sich in fortlaufenden Zahlen von 15 bis 28 und von 19 bis 36 steigern; diese Säuren sind, ein Paar ausgenommen, sämmtlich hypothetisch und da keine Schranke besteht, dergleichen noch mehr anzunehmen, so erscheint jedes Silicat als gesetzmässig gebildet, wenn es auch ganz beliebig construirt ist. Da nämlich die Atomigkeit der in den Silicaten vorkommenden Elemente doppelt so gross genommen ist, als die Zahl der Sauerstoffatome, welche sich mit ihnen im Silicat verbinden, so muss immer eine Mischung vom Typus des Wassers entstehen. So ist

*) Vergl. Wittstein, „Widerlegung der chemischen Typenlehre. München 1862".

**) Systematische Uebersicht der Silicate. Giessen 1864.

$$\overset{vi}{Al} + 3O = 6H + 3O;\ \overset{ii}{Ca} + O = 2H + O;$$
$$K_2 + O = 2H + O \text{ u. s. w.}$$

Die Kieselerde wird $\ddot{Si}$ gesetzt und ihre Atomigkeit als IV angenommen, es verbinden sich also n At. Silicium mit 2n At. Sauerstoff und da n At. Si = 4n At. H, so stellt sich der Wassertypus her, da 4 At. H + 2 At. O = $\dot{\ddot{H}}$ = Wasser. Es ist noch streitig, ob die Kieselerde $\ddot{Si}$ oder $\dddot{Si}$, wenn letzteres angenommen wird, so müsste die Atomigkeit der Kieselerde auf VI erhöht werden, dann wäre es wieder das Nämliche. Ich habe mehrmals daran erinnert, dass wenn man sich für $\ddot{Si}$ auf den Isomorphismus gewisser Fluoride mit Zinn und Silicium beruft, doch die zunächst liegende und überall zu beobachtende Thatsache, dass der Quarz und der Zinnstein nicht entfernt isomorph sind, auch in Betracht zu ziehen sein dürfte und dass dieses Verhältniss mehr für eine verschiedene als für eine analoge Zusammensetzung der betreffenden Oxyde spreche. — Um ein Beispiel zu dem oben Gesagten anzuführen, so ist die typische Formel des Leucit

$$\left.\begin{matrix}\overset{iiii}{Si_4}\\ \overset{vi}{Al}\\ K_2\end{matrix}\right\} O_{12}\ ^{*)}$$

entsprechend:

Kieselerde	54,9
Thonerde	23,6
Kali	21,5
	100,00

Wenn man diese Mischung um ein Kleines verändert, z. B. setzt:

Kieselerde	56,4
Thonerde	22,8
Kali	20,8
	100,0

so giebt die Typentheorie ohne Schwierigkeit die Formel

$$\left.\begin{matrix}\overset{iiii}{Si_{17}}\\ \overset{vi}{Al_4}\\ K_4\end{matrix}\right\} O_{48}$$

*) Si = 28, Al = 55, K = 39, O = 16.

Bei einer Reihung der Silicate nach der Zahl der Silicium-Atome kämen diese Mischungen weit auseinander, obwohl sie sich so nahe stehen, dass die Differenz als unwesentlich betrachtet werden muss. Dieses Nahestehen tritt aber beim Anblick der Formel nicht sogleich hervor. Sucht man dagegen, nach der bisher üblichen Weise eine Formel für das letztere Silicat, wie es vorliegt, so gelangt man zu keiner annehmbaren und hat keinen Grund eine solche Verbindung als eigenthümliche Species anzuerkennen. Es ist gewiss, dass das Vertheilen der Kieselerde unter die Basen nach den üblichen Formeln sehr verschiedene Ansichten zulässt und schwer zu erweisen, ob diese oder jene berechtigter sei, das Umgehen solcher Schwierigkeit, indem man nur die Zahl der Atome der constituirenden Elemente angiebt, entspricht aber noch weniger, denn bei jener Vertheilung wird man wenigstens auf gewisse Unwahrscheinlichkeiten der Auffassung aufmerksam gemacht, bei der blossen Angabe der Zahl der Atome und des höchst elastischen Typus aber nicht.

Was die Reactionen und die Vorgänge bei chemischen Zersetzungen betrifft, so lassen sich diese mit den typischen Formeln in vielen Fällen einfacher erklären als mit den nichttypischen und bieten auch jene mannigfaches Material zu interessanten Speculationen, gleichwohl stehen sie in anderen Beziehungen den letzteren nach. Die nichttypischen Formeln zeigen die näheren Verbindungen der Elemente, wie sie durch die Analyse zur Charakteristik der Verbindung in Betracht kommen, während man sie aus den typischen meistens erst herstellen muss und wie dieses zu geschehen habe, muss man anderswoher wissen und giebt das Zeichen darüber keinen Aufschluss. Wer den Leucit als ein Silicat erkennen will, muss aus ihm Kieselerde darstellen und die Formel $\dot{K}a\ddot{S}i + \ddot{A}l\ddot{S}i_3$ oder $\dot{K}a_3\ddot{S}i_2 + 3\ddot{A}l\ddot{S}i_2$ zeigt diese Kieselerde unmittelbar an; nach der typischen Formel muss er wissen, dass dem Silicium, welches sie angiebt, so viel von dem Collectiv-Sauerstoff der ganzen Verbindung angehört, dass es zur Kieselerde wird und während die gewöhnlichen Formeln ohne weitere Betrachtungen und Erwägungen sagen ob in der Kieselerde 2 oder 3 At. Sauerstoff angenommen seien, ist

dieses bei den typischen Formeln nicht der Fall und muss erst mit Berücksichtigung der anderen Oxyde ersehen werden. Ebenso ist es bei den sogenannten *empirischen* Formeln, welche wie die typischen, nur ohne Rücksicht auf das Gesetz eines Typus, das relative Verhältniss der Zahl der Atome verbundener Elemente angeben; ein Verhältniss, welches sich auch aus den gewöhnlichen Formeln leicht herausfinden lässt, indem man die Zahl der gleichartigen Atome addirt. So ist die ältere rationelle Formel des Plagionit $\overset{\prime}{Pb}_4\overset{\prime\prime\prime}{Sb}_3$ und man erhält die empirische leicht $= Pb_4Sb_3S_{13}$; die letztere Formel zeigt aber nicht wie die erstere an, dass das Mineral einer Verbindung von 4 At. Galenit und 3 At. Antimonit gleichkomme und dass, wie es der Fall, das $\overset{\prime\prime\prime}{Sb}$ des letzteren durch Kalilauge extrahirt und an dem durch Ansäuren entstehenden charakteristischen Präcipitat leicht als solches erkannt werden kann.

Aus den bisher angeführten Beispielen ersieht man auch, dass weder die typischen noch die empirischen Formeln in Beziehung auf Kürze einen besonderen Vorzug vor den gewöhnlichen haben und wenn auch Rammelsberg's Formel für den Nosean =

$$NaCl + 3(\dot{Na}\ddot{Si} + \ddot{Al}\ddot{Si}) + 10\dot{Na}\dddot{S} + 3(\dot{Na}\ddot{Si} + \ddot{Al}\ddot{Si})$$

lang genug ist, so ist die typische

$$\left.\begin{matrix} \overset{IIII}{Si}_{66} \\ (\overset{II}{S}O_2)_{10} \\ \overset{VI}{Al}_{33} \\ Na_{88} \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O_{284} \\ Cl_2 \end{matrix}$$

auch nicht viel kürzer oder einfacher zu nennen.

Streng*) hat in einer sorgfältig gearbeiteten Abhandlung die angenommene Atomigkeit der Elemente für das Verhältniss der Isomorphie mehrerer Silicate besprochen und ist, indem er auch die Atom-Volume berücksichtigte, zu dem Schlusse gekommen, dass in gleichgestalteten Verbindungen sich die Bestandtheile nicht nur nach einzelnen Atomen ver-

*) Neues Jahrbuch für Mineralogie von G. Leonhard und H. B. Geinitz 1865, p. 411.

treten und ersetzen, sondern an die Stelle von a Atomen des einen Körpers können b Atome eines anderen treten ohne Aenderung der Form, wenn die sich ersetzenden Mengen chemisch gleichwerthig oder äquivalent sind.

So ist nach ihm $\overset{II}{R}_3\overset{IV}{Si}_3\overset{II}{O}_9$ isomorph oder isomorpher Vertreter von $\overset{II}{R}_3\overset{VI}{Al}_2\overset{II}{O}_9$ und werden $3\overset{IV}{Si}$ durch $2\overset{VI}{Al}$ ersetzt, indem beide 12 chemische Einheiten repräsentiren, ebenso ist $3\overset{II}{R}$ isomorph mit $\overset{VI}{\underline{Fe}}$; $3\overset{VI}{\underline{Fe}}$ isomorph mit $9\overset{II}{R}$; $\overset{II}{R}\overset{VI}{Al}$ isomorph mit $\overset{IV}{Si}_2$; $\overset{II}{R}_2\overset{VI}{Al}_4 = 7\overset{IV}{Si}$ etc.

Die Formeln für den Anorthit und Albit schreibt Streng, um eine allgemeine Uebereinstimmung derselben zu erzielen, wie folgt:

$$\text{Anorthit} = \left.\begin{matrix}\overset{II}{R}\overset{VI}{Al}\\ \overset{II}{R}\overset{VI}{Al}\end{matrix}\right\}\overset{IV}{Si}4\,\overset{II}{O}16$$

$$\text{Albit} = \left.\begin{matrix}\overset{II}{R}\overset{VI}{Al}\\ \overset{IV}{Si}2\end{matrix}\right\}\overset{IV}{Si}4\,\overset{II}{O}16$$

und leitet die zwischenliegenden Feldspathe aus der Vertretung von $\overset{II}{R}\overset{VI}{Al}$ und $\overset{IV}{Si}2$ in verschiedenen Verhältnissen ab.

Für den Mejonit, Sarkolith und Humboldtilith, welche isomorph, schreibt Streng:

$$\text{Mejonit} = \left.\begin{matrix}\overset{II}{R}6\\ \overset{VI}{Al}2\end{matrix}\right\}\overset{VI}{Al}2\,\overset{IV}{Si}9\,\overset{II}{O}36$$

$$\text{Sarkolith} = \left.\begin{matrix}\overset{II}{R}6\\ \overset{II}{R}3\\ \overset{VI}{Al}\end{matrix}\right\}\overset{VI}{Al}2\,\overset{IV}{Si}9\,\overset{II}{O}36$$

$$\text{Humboldtilith} = \left.\begin{matrix}\overset{II}{R}6\\ \overset{II}{R}6\end{matrix}\right\}\overset{VI}{Al}2\,\overset{IV}{Si}9\,\overset{II}{O}36$$

Dem Epidot und Orthit, welche mit dem Mejonit von analoger Zusammensetzung aber von sehr verschiedener Krystallisation, giebt er nachstehende Formeln, obwohl sie unter die vorhergehenden eingereiht werden können:

$$\text{Epidot} = \left.\begin{matrix}\overset{II}{R}6\\ \overset{VI}{Al}\end{matrix}\right\} \overset{VI}{Al}3\,\overset{IV}{Si}9\,\overset{II}{O}36$$

$$\text{Orthit} = \left.\begin{matrix}\overset{II}{R}6\\ \overset{II}{R}3\end{matrix}\right\} \overset{VI}{Al}3\,\overset{IV}{Si}9\,\overset{II}{O}36$$

Es sind dieses Anwendungen bekannter in der Typenlehre aufgestellter Vertretungen, welche sich aber einfacher so bezeichnen lassen, dass man sagt, Oxyde und Oxydverbindungen vertreten sich isomorph, wenn die Zahl ihrer Sauerstoffatome gleich ist, wie das schon von Laurent und Dana*) ausgesprochen wurde; $2\ddot{Al} = 3\ddot{Si}$; $3\dot{R} = \ddot{\underline{Fe}}$; $3\ddot{\underline{Fe}} = 9\dot{R}$; $\dot{R}\ddot{Al} = 2\ddot{Si}$; $\dot{R}_2\ddot{Al}_4 = 7\ddot{Si}$ etc. So hat Dana aufmerksam gemacht, dass man die Formel des Granats $\dot{R}_3\ddot{Si} + \ddot{Al}\ddot{Si}$ auch schreiben kann $(\frac{1}{2}\dot{R}_3 + \frac{1}{2}\ddot{Al})\ddot{Si}$ und hat in dieser Weise den Isomorphismus von Augit und Spodumen erklärt. Augit $= \dot{R}_3\ddot{Si}_2$, Spodumen $= (\dot{R}_3, \ddot{\bar{R}})\ddot{Si}_2$, genauer $(\frac{1}{5}\dot{R}_3 + \frac{4}{5}\ddot{\bar{R}})\ddot{Si}_2$.

Die Räthsel des Isomorphismus scheinen sich gleichwohl mit den Versuchen ihrer Lösung nur zu mehren und die Verhältnisse des Pseudodimorphismus von Descloizeaux**), wonach kalkhaltiger Pyroxen klinorhombisch, kalkfreier rhombisch und der manganhaltige Rhodonit klinorhomboidisch krystallisiren, wonach das schwefelsaure Kali rhombisch, mit theilweiser Vertretung durch Natron aber hexagonal; diese Verhältnisse werden zu einem neuen Hinderniss der Erkenntniss, denn danach können Mischungstheile unter Umständen vollkommen isomorph und doch auch wieder, und sogar in dreierlei Krystallsystemen heteromorph sich zeigen, wie denn ihrerseits die Typentheorie in manchen Fällen dasselbe Atom zwei- vier- und sechswerthig auftreten lässt oder das einfache Atom zweiwerthig, das doppelte aber sechswerthig, die Radicale ClO, ClO_2 und ClO_3 gleichwerthig u. s. w.

Aus dem Gesagten aber dürfte genügend hervorgehen,

*) James D. Dana „A System of Mineralogy 1854", p. 208.

**) Mém. sur le Pseudodimorphisme etc. Ann. de Chimie et de Physique. 4. ser. t. I.

dass es zur Zeit kein Bedürfniss sei, die typischen oder auch die empirischen Formeln statt der bisherigen in die Mineralogie einzuführen.

XVI.

Ueber Hatchettsbraun und über ein Trinatriumkaliumferrocyanür.

Von

Franz Reindel.

Von der allgemein geltenden Anschauung ausgehend, das mit überschüssiger Kupferlösung gefällte Hatchettsbraun sei Cu_4Cfy, benutzte ich dasselbe zur Darstellung von mehreren Pfunden prachtvoller Krystalle von vermeintlichem Natriumferrocyanür. Nach mehr als einjährigem Aufbewahren konnte ich an den Krystallen nichts von der in Gerhardt's Lehrb. der org. Chemie Bd. **1**, 374 angegebenen leichten Verwitterbarkeit bemerken und das machte mich einigermaassen bedenklich. Ich sah mich veranlasst mehrere Wasserbestimmungen und eine Prüfung auf Kali vorzunehmen. Diese letztere führte ich auf eine Weise aus, welche ich für die beste hielt, die aber vollkommen geeignet war, das etwa vorhandene Kali *nicht* zu finden. Ich fällte nämlich das Ferrocyanür mit überschüssigem Chlorkupfer, filtrirte, schlug das Kupfer mit HS nieder, dampfte ein und suchte das Kali mit Platinchlorid. Ich habe mich überzeugt, dass mit Zuhilfenahme des Mikroskops auch die geringsten Spuren von Kali erkannt werden können durch das äusserst charakteristische Aussehen des $KCl.PtCl_2$ *); im vorliegenden Falle war kein Kalium zugegen. Die Formel $Na_4Cfy,24HO$ erfordert 40,16 p.C. Wasser, mein Natriumferrocyanür dagegen lieferte folgende Ergebnisse:

---

*) Die Krystalle sind wirklich Oktaëder und nicht, wie ich vor einiger Zeit angegeben, hexagonale Doppelpyramiden.

I. Ueber Schwefelsäure.

1) 1,5924 Subst. wog nach 25 Stdn. 1,2759
" 43 " 1,1129
" 85 " 1,0209 } Verlust 0,5715
" 100 " 1,0209 } = 35,90 p.C.

2) 0,918 Subst. wog nach 25 Stdn. 0,726
" 45 " 0,6261
" 75 " 0,588 } Verlust 0,330
" 100 " 0,588 } = 35,94 p.C.

II. Getrocknet bei 110°.

1) 0,7528 verlor 0,271 = 36,23 p.C.
2) 0,5955 verlor 0,216 = 36,28 p.C.

Dieses abweichende Verhalten veranlasste mich, durch die Annahme, das Natriumferrocyanür krystallisire mit verschiedenen Quantitäten Wasser, mein chemisches Gewissen zu beruhigen.

Aus dem Berlinerblau, $\left.\begin{matrix}K\\Fe_2\end{matrix}\right\}Cfy$, suchte ich nun durch Behandlung mit Aetznatron das Salz $\left.\begin{matrix}Na_3\\K\end{matrix}\right\}Cfy$ zu erhalten. Dieser Körper konnte leicht gewonnen werden in schönen Krystallen, welche vollständig mit denen des oben erwähnten Natriumferrocyanürs übereinstimmten und zwar nicht bloss im äusseren Aussehen, sondern auch im procentischen Wassergehalt. In 100 Stunden verloren die Krystalle über Schwefelsäure 36,03 und 36,05, durch Trocknen bei 110° 36,51 und 36,40 p.C. Wasser. Ich muss gestehen, dass ich durch diese Thatsachen im ersten Momente nicht gerade angenehm überrascht wurde. Ein bedeutender Kaligehalt konnte dadurch nachgewiesen werden, dass die Verbindung geglüht, der Rückstand mit etwas heissem Wasser ausgezogen, filtrirt, und dann mit Platinchlorid versetzt wurde. Bei der oben angegebenen Methode mit überschüssigem Chlorkupfer ergab sich wieder kein Kali. Dieser Umstand führte mich endlich auf die rechte Bahn; das wirklich vorhandene Kali konnte nur dadurch scheinbar verloren gegangen sein, dass es in den Atomencomplex des Hatchettsbraun eintrat. Zur Erledigung dieser Frage behandelte ich 0,418 von dreimal umkrystallisirtem Kalium-

ferrocyanür mit 0,337 von chemisch reinem Kupferchlorid ($K_4Cfy6HO : 4CuCl,2HO = 0,418 : 0,337$) einige Stunden in gelinder Wärme und untersuchte den andern Tag das Filtrat. Dieses enthielt Kupfer und zwar *so viel*, dass es 0,13 $K_4Cfy6HO$ völlig zersetzte. Nun wurden auf dieselbe Weise 0,5 $K_4Cfy6HO$ und 0,302 $CuCl,2HO$ mit einander in Berührung gebracht ($K_4Cfy6HO : 3CuCl,2HO = 0,5 : 0,302$) und das Resultat war, dass weder von Blutlaugensalz noch von Kupferchlorid eine Spur gefunden werden konnte. Das Hatchettsbraun ist also, auch wenn es mit einem Ueberschuss von Kupferlösung gefällt worden ist, nicht Cu_4Cfy, sondern $\left.\begin{matrix}Cu_3\\K\end{matrix}\right\}Cfy$. Um dessen Wassergehalt zu bestimmen, wurde es mehrere Wochen mit heissem Wasser ausgewaschen und dann an der Luft getrocknet. Nach 14 Tagen ergab sich im Mittel 26,7 p.C. Aq. nach 4 Wochen 24,21 und nach 2 Monaten 24,17 p.C. Wasser, Die Formel:

$$\left.\begin{matrix}Cu_3\\K\end{matrix}\right\}Cfy . 12HO$$

welche ich für das Hatchettsbraun aufstelle, erfordert 23,78 p.C. Wasser. Beim Trocknen muss eine über 110° gehende Temperatur unbedingt vermieden werden, weil bei 130—140° theilweise Zersetzung eintritt.

Dass ich bei meinen bisherigen Bestimmungen des Cyangehalts von Ferrocyanüren befriedigende Resultate erhalten konnte, trotzdem ich immer der Ansicht war, das Hatchettsbraun sei Cu_4Cfy, erklärt sich einfach aus der Ursache, dass Cu_4Cfy und $\left.\begin{matrix}Cu_3\\K\end{matrix}\right\}Cfy$ in ihren Aequivalenten 338,8 und 346,3 sehr wenig verschieden sind. Bei Anwendung von 0,1 bis 0,15 Substanz betrug der Berechnungsfehler nur $^1/_3$ p.C. Es war mir jetzt neuerdings interessant, mit reinem $K_4Cfy6HO$ (das eine Wassermenge von 12,71 statt 12,77 ergab) einige Cyanbestimmungen vorzunehmen:

0,1412 $K_4Cfy6HO$ ergaben 0,1162 Hatchettsbraun
0,1483 „ „ 0,1210 „

Berechnet man diese Zahlen auf $\left.\begin{matrix}K\\Cu_3\end{matrix}\right\}Cfy$, so ergeben

sich 36,93 und 36,75 p.C. Cyan; das $K_4Cfy6HO$ verlangt davon 36,89. Vor 14 Jahren, als ich zum ersten Male das Kali in Ferrocyanüren bestimmen musste, wählte ich zwei Wege, nämlich die Fällung mit Kupferchlorid und die Zerstörung mit salpetersaurem Ammoniak. Im ersteren Falle erhielt ich, ohne mir davon Rechenschaft geben zu können, immer zu *wenig* Kali. — Sehr gespannt bin ich auf das Verhalten des reinen Natriumferrocyanürs zu Kupferlösungen und zu Eisenchlorid.

Das Trinatriumkaliumferrocyanür kann erhalten werden:

1) durch Behandlung von $\left.\begin{matrix}K\\Fe_2\end{matrix}\right\}Cfy$ mit NaO;

2) durch Behandlung von Hatchettsbraun mit NaO oder NaS;

3) durch Behandlung von Trizinkkaliumferrocyanür mit NaO;

4) durch Behandlung von Na_3Cfy mit Kali und Milchzucker oder Weingeist.

Die Identität dieser durch so verschiedene Darstellungsarten gewonnenen Producte habe ich unzweifelhaft nachgewiesen:

a) durch Wasser- und Cyanbestimmungen;

b) durch die Krystallisation unterm Mikroskop. Wohl wenige Körper möchten schöner und leichter als $\left.\begin{matrix}K\\Na_3\end{matrix}\right\}Cfy$ krystallisiren;

c) durch das Verhalten zu Weingeist. Löst man das auf irgend eine Weise gebildete Trinatriumkaliumferrocyanür in heissem Wasser auf und setzt Weingeist zu, so scheidet sich im ersten Augenblick eine ölartige Schichte aus, welche sogleich zu weissen Nadeln und grösseren Säulenformen erstarrt.

Das Trinatriumkaliumferrocyanür ist glasglänzend, von hellgelber Farbe, schmeckt salzig-bitter und löst sich bei 10° in 4,4 Th., bei 100° in viel weniger Wasser. Im geheizten Zimmer hatten 0,565 nach 4 Tagen 0,0005 am Gewichte verloren; in flachen Uhrschalen wird schon nach 48 Stunden der

ganze Wassergehalt, im Betrage von 36,07 p.C., von Schwefelsäure aufgenommen. Die Cyananalysen entzifferten:

0,2142 Substanz = 0,1545 $\left.\begin{matrix}K\\Cu_3\end{matrix}\right\}Cfy$ = 31,13 Cyan oder 42,30 Ferrocyan.

0,163 Substanz = 0,1175 $\left.\begin{matrix}K\\Cu_3\end{matrix}\right\}Cfy$ = 30,91 Cyan oder 42,00 Ferrocyan.

Die Formel $\left.\begin{matrix}K\\Na_3\end{matrix}\right\}Cfy18HO$ erfordert:

36,00 Wasser,
31,20 Cyan.

In folgenden Ferrocyanüren ist bemerkenswerth das Steigen der Krystallwasserquantitäten mit zunehmendem Natriumgehalte:

$$\left.\begin{matrix}K_3\\Na\end{matrix}\right\}Cfy.7HO;$$
$$\left.\begin{matrix}K_2\\Na_2\end{matrix}\right\}Cfy.16HO;$$
$$\left.\begin{matrix}K\\Na_3\end{matrix}\right\}Cfy.18HO;$$
$$Na_4Cfy.24HO.$$

Notizen.

1) K_3Cfy und BaO,NO_5. Löst man 1 Aeq. rothes Blutlaugensalz und 3 Aeq. von salpetersaurem Baryt in möglichst wenig heissem Wasser auf und lässt krystallisiren, so scheidet sich nur salpetersaurer Baryt ab.

2) K_3Cfy und MgO,NO_5. Diese zwei Körper zersetzen einander auf krystallochemischem Wege mit grösster Leichtigkeit. Es scheidet sich Salpeter ab; beim Verdunsten oder Eindampfen bildet sich an der Oberfläche der Flüssigkeit eine braune Kruste, welche trotz aller Mühe nicht krystallisirt werden konnte. Unterm Mikroskop zeigt die verdunstete Lösung kleine Körnchen. Der Körper ist jedenfalls $\left.\begin{matrix}K\\Mg_2\end{matrix}\right\}Cfy$; er zeigt nämlich nach 4maliger Auflösung und Abscheidung noch entschiedenen Kaliumgehalt. Dieser kann, wie in allen

kaliumhaltenden Ferrocyanverbindungen dadurch auch einfach nachgewiesen werden, dass man Weinsäurelösung auf ein Objectglas bringt, und in dieselbe ein kleines Körnchen der Verbindung wirft. Es zeigen sich sogleich die Weinsteinkrystalle.

3) K_3Cfy und NH_3. Die Angabe von **Monthiers***), dass bei der Behandlung von K_3Cfy mit Ammoniak *Stickstoffgas* entwickelt werde, kann ich bestätigen. Ich brachte 54 Grm. K_3Cfy in fester Form in einen Kolben, füllte denselben mit Aetzammoniak und verband diesen durch eine Gasleitungsröhre mit einem Messcylinder. Es waren gebildet:

nach	50 Stunden	: 122	C.C.	Stickgas
„	100 „	: 155	„	„
„	14 Tagen	: 460	„	„

Es stimmt diess so ziemlich mit der Theorie. Ob dabei $\left.\begin{matrix}K_3\\NH_4\end{matrix}\right\}Cfy$ oder mehrere Ferrocyanüre entstehen muss ich erst noch näher prüfen.

4) K_3Cfy und KO. Auf gleiche Weise wie K_3Cfy und NH_3 behandelt ergab sich nach vielen Tagen keine Spur von Gasentwicklung. Da es mir einmal gelang aus Cu_3Cfy und KO,HO, beim Erhitzen in einer Proberöhre so viel Sauerstoff zu entwickeln, dass ich einen glimmenden Span entflammen konnte, so erschien mir Auftreten von O nicht unmöglich. Aber auch im Sonnenlichte wurde kein Sauerstoff erhalten. Nach längerer Zeit konnte Bildung von K_4Cfy beobachtet werden; dieses verdankt seine Entstehung höchst wahrscheinlich einer theilweisen Zersetzung des K_3Cfy; es scheidet sich wenigstens Eisenoxyd ab. Das Eisen des Kaliumferrocyanids wird also wohl das Reductionsmittel abgegeben haben. In offenen Gefässen ist der Gehalt der Atmosphäre an organischen Materien und Ammoniak nicht ohne Einfluss.

5) Na_3Cfy und NH_3. Behandelt man diese beiden Stoffe ohne Reductionsmittel, so scheidet sich zunächst ein Ferrocyanür aus, welches kein NH_3 enthält. Die Mutterlauge gibt unterm Mikroskope sehr schöne Quadratoktaëder; diese werden wohl $4NH_4,Cfy$ sein.

*) Jahresber. 1847/48, p. 479; dies. Journ. **41**, 118.

XVII.

Ueber die Bereitung des Ultramarinpapiers und das Verhalten des neutralen Alauns gegen Ultramarin und unterschwefligsaures Natron.

Von

W. Stein.

In meiner ersten Mittheilung über das Ultramarinpapier (Polyt. Centralblatt, 1867 S. 1521) habe ich nur Bezug genommen auf ein in der Dresdner Papierfabrik verfertigtes derartiges Papier. Man kann sich indessen ein solches leicht selbst darstellen, wenn man Ultramarin, mit einem passenden Klebmittel angerührt, auf Papier mit Hülfe eines breiten Haarpinsels gleichförmig aufträgt. Letzteres ist von besonderer Wichtigkeit, und desshalb kann man nur ungeleimtes Papier benutzen, da auf geleimtem die gleichmässige Vertheilung schwierig ist. Bei der Wahl des Klebmittels hat man darauf zu sehen, dass dasselbe die Einwirkung der zu prüfenden Flüssigkeiten nicht wesentlich verlangsamt, noch selbst durch Säuerung eine allmähliche Zersetzung des Ultramarins veranlasst. Nach verschiedenen Versuchen bin ich bei Carragheenschleim stehen geblieben, wie man ihn durch Abkochung von 1 Th. Carragheen mit 30 bis 40 Th. Wasser erhält. Das erforderliche Verhältniss zwischen Ultramarin und Schleim findet man leicht, und man kann durch Abänderung desselben, aber auch schon durch die Art des Aufstreichens sich ein dunkleres oder blasseres Papier herstellen. Das fertige Papier trocknet man an der Luft oder in künstlicher Wärme und schneidet es in Stücke, wie Lakmuspapier.

Um den Ultramarin auf seine Tauglichkeit zu prüfen, braucht man einen vollkommen neutralen (und eisenfreien) Alaun und eine titrirte Schwefelsäure, deren Gehalt innerhalb der von mir angegebenen Grenzen verschieden gewählt werden kann, je nachdem man bei dem Gebrauche des Ultramarinpapieres eine grössere oder geringere Genauigkeit verlangt. Den neutralen Alaun stellt man aus käuflichem Kali-

alaun dar, indem man diesen in dem 8 bis 10fachen Gewichte Wasser kochend löst und die Lösung in ihr gleiches oder doppeltes Volumen Weingeist von 80 p.C. eingiesst oder einfiltrirt. Den nach dem völligen Erkalten abgeschiedenen Alaun behandelt man nochmals auf dieselbe Weise, wäscht ihn schliesslich auf dem Filtrum mit Weingeist aus und stellt eine kalt gesättigte Lösung als Prüfungsflüssigkeit davon her.

Den zu prüfenden Ultramarin wäscht man mit Wasser aus, trägt eine kleine Menge, mit Carragheenschleim angerührt, wie angegeben, auf Papier auf, und führt die Prüfung so aus, dass man einerseits einen Tropfen der Normalalaunlösung, andererseits der Normalschwefelsäure auftropft. Wirkt die Säure in der von mir früher angegebenen Weise, während der Alaun in derselben oder in längerer Zeit unwirksam bleibt, so ist der geprüfte Ultramarin brauchbar. Die gleichzeitige Anwendung einer Normalsäure ist auch beim regelmässigen Gebrauche des Ultramarinpapieres zu empfehlen, weil dadurch das Urtheil leichter und sicherer wird.

Auf die angeführte Weise habe ich verschiedene Ultramarinsorten, theils rein blaue, theils röthlich-blaue, untersucht und brauchbar gefunden. An der Empfindlichkeit gegen Säuren konnte auch von vorn herein kaum gezweifelt werden, da dieselbe das am meisten charakteristische Merkmal des Ultramarins ausmacht. Prückner (Polyt. Centralbl. 1855, S. 317) hat zwar beobachtet, dass Ultramarin durch wiederholtes Glühen im *verschlossenen* Raume säurefest wird. Er wird aber zugleich auch blassblau und würde schon desshalb nicht mehr Handelswaare sein können. Käme demnach Ultramarin von hinreichender Farbentiefe im Handel vor, welcher durch Säuren nicht angegriffen wird, so dürfte er sich wohl bei genauer Untersuchung als mit kohlensaurem Kalk oder einer anderen basischen Substanz vermischt erweisen. Ein solcher Ultramarin würde aber dennoch nicht mit Recht säurefest genannt werden.

Von vorn herein weniger unzweifelhaft ist die Alaunbeständigkeit des Ultramarins. In den mir bekannten Angaben darüber von Büchner und Anderen (Polyt. Centralbl. 1854, S. 1520, 1858, S. 1581, 1864, S. 1090) wird zwar entweder

geradezu die Voraussetzung gemacht, dass der Alaun nur durch einen Gehalt an freier Säure zersetzend auf den Ultramarin wirkt, oder es ist wenigstens nicht angeführt, dass vollkommen neutraler Alaun zu den Versuchen angewendet worden sei. Wenn indessen die Entstehungsweise, wie die Erscheinungen, unter denen der Ultramarin durch Säuren zersetzt wird, auf die Anwesenheit von Sulfuret und unterschwefligsaurem Salze unter seinen Bestandtheilen hinweisen, so liegt die Möglichkeit einer Zersetzbarkeit desselben durch Alaun nicht allzufern. Durch meine bisherigen Beobachtungen wird dieselbe für vollkommen neutralen Alaun nicht bestätigt; ich habe aber dennoch einige Versuche angestellt, um das Verhalten des neutralen Alauns gegen unterschwefligsaures Natron etwas näher kennen zu lernen; u. A. den folgenden: $^1/_{10}$ At. des ersteren = 4,744 und $^3/_{10}$ At. des letzteren = 3,720, wurden, jedes Salz besonders, in einer mehr als hinreichenden Menge Wasser gelöst und die Lösungen kalt mit einander vermischt. (Ich glaubte hierbei, im Vergleich zu früheren Versuchen, zu bemerken, dass eine Abscheidung von Schwefel langsamer erfolgte, wenn ein Ueberschuss von Alaun in der Flüssigkeit war, als umgekehrt; doch habe ich diese Erscheinung nicht weiter verfolgt.) Nachdem die Vermischung einige Zeit stattgefunden hatte, zeigte sich eine leichte Trübung, wie es auch H. Rose in seinem Handbuche der qualitativen Analyse andeutet. Nach drei Tagen wurde durch ein gewogenes Filtrum filtrirt, ausgewaschen, im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet und gewogen. Das Gewicht des ausgeschiedenen Schwefels, der sich als frei von Thonerde erwies, betrug nur 0,0055, d. h. ungefähr den 90. Th. der Menge, welche bei vollständiger Zerlegung der unterschwefligen Säure in Schwefel und schweflige Säure hätte ausgeschieden werden können und 0,480 betragen haben würde. Diese so geringe Menge erregte in mir Zweifel darüber, ob mein Alaun nicht trotz der damit vorgenommenen Reinigung noch Spuren freier Schwefelsäure enthalten habe. Ich versetzte daher die Lösung desselben mit Natronhydrat bis zu bleibender Trübung, filtrirte und vermischte sie mit der Lösung von unterschwefligsaurem Natron. Auch in diesem Falle trat eine schwache Trübung ein wie

früher, und es konnte nicht mehr zweifelhaft sein, dass vollkommen neutraler Alaun das unterschwefligsaure Natron, wenn auch in sehr geringem Grade, zersetzt.

Als nun die vom Schwefel abfiltrirte Flüssigkeit gekocht wurde, entstand ein reichlicher Niederschlag unter Entwickelung von schwefliger Säure, welcher, wie oben behandelt, 0,531 wog. Auch diese Erscheinung erwähnt H. Rose a. a. O.; er war jedoch der Meinung, dass dieser Niederschlag nur aus Schwefel bestehe, was indessen in meinem Versuche nicht der Fall war. Schwefelkohlenstoff entzog ihm nämlich nur 0,162 Schwefel. Der Rest bestand aus einer Thonerdeverbindung, welche beim Uebergiessen mit Salzsäure schweflige Säure entwickelte und nochmals 0,016 Schwefel ausschied. Dieselbe bestand hiernach in der Hauptsache aus basisch-schwefligsaurer Thonerde, wie es scheint, gemengt mit einer geringen Menge basisch-unterschwefligsaurer Thonerde.

Von der bei der ersten und zweiten Wägung erhaltenen Schwefelmenge ausgehend, glaubte ich anfänglich, die unterschweflige Säure sei nach der Formel $5S_2O_2 = 4S + 2S_3O_5$ umgesetzt worden. Dem widersprachen jedoch die Reactionen des zweiten Filtrates. Salpetersaures Silberoxyd brachte eine weisse Trübung hervor, die nach und nach in einen Niederschlag von gelber, gelbbrauner, braunrother und schwarzer Farbe überging. Salpetersaures Quecksilberoxydul erzeugte sogleich einen schwarzen Niederschlag; schwefelsaures Kupferoxyd wurde beim Erwärmen in Schwefelkupfer verwandelt. Salzsäure bewirkte nach einiger Zeit in der Kälte eine Ausscheidung von Schwefel, und Jod löste sich in der Flüssigkeit auf. Die Flüssigkeit enthielt demnach unzweifelhaft noch unverändertes unterschwefligsaures Salz. In der Kälte wirken also die Bestandtheile des Alauns und des unterschwefligsauren Natrons nur sehr wenig auf einander; beim Erwärmen aber findet ein theilweiser Austausch derselben statt, es bildet sich unterschwefligsaure Thonerde, welche durch Kochen zu Schwefel, basisch-schwefligsaurer Thonerde und schwefliger Säure zersetzt wird. Ein Theil scheint auch hierbei unwirksam zu bleiben; denn bei längerem Stehen des zweiten Filtrats in der Kälte schieden sich kleine Krystalle aus, welche

unter dem Mikroskope als etwas lang gezogene Oktaëder erschienen, die ich demnach für Alaun halte. Ob die Zersetzung stets in denselben von mir beobachteten Verhältnissen vor sich geht, würde durch weitere Versuche erst zu ermitteln sein. Der Versuch lehrt zunächst nur, worauf es hier am meisten ankam, zweierlei: 1) dass unterschwefligsaures Natron zum Nachweise freier Säure im Alaun oder in schwefelsaurer Thonerde sich nicht eignet; 2) dass aber die Zersetzung, welche es durch neutralen Alaun erfährt, zu gering ist, um die Annahme einer Zersetzbarkeit des Ultramarins durch dieses Reagens *a priori* selbst unter der Voraussetzung zu rechtfertigen, dass das unterschwefligsaure Natron als solches Bestandtheil des Ultramarins sei.

Wenn indessen auch nicht das unterschwefligsaure Natron, so könnte der neutrale Alaun doch das im Ultramarin enthaltene Sulfuret zersetzen. Es fragt sich daher, welcher Art dieses Sulfuret sei. Da wir etwas Positives darüber noch nicht wissen, so müssen wir uns vorläufig mit einer Hypothese begnügen, und es scheint mir die Annahme nicht ganz verwerflich, dass das fragliche Sulfuret Schwefelaluminium sei. Fremy hat gefunden, dass sich Schwefelaluminium bildet, wenn Thonerde in Schwefelkohlenstoffdampf geglüht wird. Bei Verarbeitung derjenigen Ultramarinmischungen, in denen Schwefel und Kohle vorkommt, ist demnach die Möglichkeit zu seiner Bildung gegeben. Verarbeitet man dagegen Mischungen, welche Glaubersalz und Kohle ohne Schwefel oder schon fertiges Schwefelnatrium enthalten (wie es ursprünglich Ch. G. Gmelin that), so lässt sich die Entstehung von Schwefelaluminium durch Austausch der Bestandtheile zwischen Thonerde und Schwefelnatrium ($Al_2O_3 + 3NaS = Al_2S_3 + 3NaO$) denken. Versuche, welche ich vorläufig nur vor dem Löthrohre oder in kleinen Tiegeln angestellt habe, liessen mich in der That erkennen, dass es nicht schwierig ist, durch Zusammenschmelzen von Porzellanerde oder Thonerde und Schwefelnatrium Schwefelaluminium zu bilden. Besonders leicht aber geht diess von statten, wenn man der Mischung Cyankalium zugiebt. Wahrscheinlich geht nun das Schwefelaluminium mit dem Schwefelnatrium eine Verbindung ein,

wie z. B. das Schwefeleisen mit dem Schwefelkalium; es bildet sich ein ungefärbtes Sulfosalz. Durch Oxydiren, Chloriren oder Zuführung von schwefliger Säure geht wahrscheinlich das Schwefelnatrium ganz oder theilweise in unterschwefligsaures Salz über, und das dunkelfarbige Schwefelaluminium wird frei, welches dem Ultramarin seine Farbe giebt. Da indessen diese Hypothese mit einigen Beobachtungen Ritter's (Polyt. Centralbl. 1860, S. 1597) noch nicht in Einklang zu bringen ist, so beschränke ich mich darauf, sie hier nur zu erwähnen, indem ich die Bemerkung beifüge, dass, wenn sie richtig wäre, die Unzersetzbarkeit des im Ultramarin enthaltenen Sulfurets durch neutralen Alaun selbstverständlich sein würde.

Zuletzt füge ich noch folgende Bemerkungen hinzu *über das Verhalten des Essigsäurehydrats zu den Lösungen von schwefelsaurer Thonerde, Kalialaun, Chromalaun und schwefelsaurem Eisenoxyd.*

Setzt man einer nicht zu verdünnten Lösung von schwefelsaurer Thonerde Essigsäurehydrat zu, so entsteht ein Niederschlag, der, anfänglich durch Umschütteln wieder verschwindend, bei weiterem Zusatze der Säure bleibend wird. Aus concentrirten Lösungen, welche hierbei vollständig erstarren, fällt auf diese Weise die Thonerde so vollständig aus, dass Ammoniak in dem Filtrat nur noch eine schwache Trübung hervorbringt. Der Niederschlag erwies sich bei der quantitativen Analyse als unveränderte schwefelsaure Thonerde.

In einer Lösung von Kalialaun entstand durch Essigsäurehydrat ebenfalls ein Niederschlag, der jedoch auf seine Zusammensetzung nicht näher untersucht wurde. Eine Lösung von Chromalaun erstarrte, wie die Lösung von schwefelsaurer Thonerde. Dagegen wurde schwefelsaures Eisenoxyd aus seiner Lösung nicht abgeschieden.

XVIII.

Sulfocarbaminsäure und einige ihrer Salze.

Von

E. Mulder.

Sulfocarbaminsaures Ammonium. Bei der gewöhnlichen Bereitungsweise dieses Salzes wird anfänglich mehr oder weniger $(NH_4)_2S,CS_2$ gebildet. Sättigt man aber theilweise 600 Gewth. Alkohol von 95 p.C. mit Ammoniakgas von 150 Gewth. $ClNH_4$ (und 300 Gewth. Kalkerde), fügt hierbei 96 Gewth. CS_2 und lässt das Ganze bei 30° C. krystallisiren, so setzen sich blos Krystalle ab von $CH_2(NH_4)NS_2$. Diese Krystalle sind weniger gefärbt, wie das mit den mit absolutem Alkohol bereiteten der Fall ist, und noch weniger mit Alkohol von 85 p.C., woraus als sehr wahrscheinlich folgt, dass $CH_2(NH_4)NS_2$ *farblos* ist, was dann auch näher bewiesen werden soll..

Sulfocarbaminsäure. Wird zu einer concentrirten Auflösung von $CH_2(NH_4)NS_2$ allmählich Salzsäure gefügt, so setzen sich bisweilen farblose nadelförmige Krystalle ab, nachdem sich die Auflösung vorher wiederholt getrübt und geklärt hat. Dieses Absetzen von Krystallen findet immer statt, wenn die Auflösung ein wenig abgekühlt wird (von 0° bis ungefähr 10°). Der Zweck des Abkühlens ist, die Wärme, welche beim Krystallisiren frei wird, etwas zu mässigen. Der krystallinische Körper zwischen Filtrirpapier so viel wie möglich abgepresst, ist bei gewöhnlicher Temperatur fest, sehr auflöslich in Wasser, Alkohol und Aether; die Auflösung reagirt sauer. Die Reaction, welche hier stattfindet, ist:

$$CH_2(NH_4)NS_2 + HCl = ClNH_4 + CH_3NS_2.$$

Der Körper ist wenig stabil. Aufgelöst in Alkohol, setzen sich aus der Auflösung allmählich *farblose* Krystalle ab von $CH_2(NH_4)NS_2$. Bei Erhitzung der alkoholischen Auflösung wird bald CS_2 frei (bei 50—60°) und sogleich bildet sich $CH_2(NH_4)NS_2$ (unauflöslich in Alkohol). Die Reactionen sind:

$$CH_3NS_2 = CS_2 + NH_3;$$
$$NH_3 + CH_3NS_2 = CH_2(NH_4)NS_2.$$

Bei Erhitzung der wässerigen Auflösung findet das nämliche statt, und beim Eindampfen bildet sich viel CNS,NH_4 $= CH_2(NH_4)NS_2 - H_2S$).

Debus*) spricht von einem flüssigen Körper, der sich bildet beim Behandeln einer Auflösung von $CH_2(NH_4)NS_2$ mit Salzsäure, was auch der Fall sein kann. Aber diese Flüssigkeit wird bei Abkühlung fest, um bei gewöhnlicher Temperatur fest zu bleiben, bei Blutwärme zu schmelzen und zersetzt zu werden.

Die Untersuchungen über CH_3NS_2 wurden theilweise mit Herrn H. Wefers Bettink unternommen.

Sulfocarbaminsaures Ammonium und Aceton. Schon früher**) wurde das sulfocarbaminsaure Acetonin beschrieben. Später lernte ich es kennen als ausgezeichnet für die Bereitung von Acetonin-Salzen. Beim Auflösen in Wasser***), Präcipitiren mit HgCl, Filtriren, Durchleiten von H_2S durch das Filtrat, Filtriren, Eindampfen, Behandeln des Zurückbleibenden mit Alkohol und Stehenlassen dieser Auflösung unter einem Exsiccator mit Chlorcalcium, können sich sehr voluminöse Krystalle von 2HCl-Acetonin absetzen. Das schwefelsaure und phosphorsaure Salz krystallisirt weniger leicht. Wir sind augenblicklich beschäftigt mit einer ausführlichen Untersuchung dieser und anderer Salze.

Beim Eindampfen der wässerigen Auflösung von sulfocarbaminsaurem Acetonin entsteht kein rhodanwasserstoffsaures Acetonin, oder diess wird jedenfalls zersetzt und CuS,NH_4 bleibt zurück. Auch essigsaures Acetonin ist wenig stabil und wird beim Eindampfen der wässerigen Auflösung zersetzt.

Sulfocarbaminsaures Di-äthyliden. Ich theilte früher†) mit, dass Aethaldehyd sich verbindet mit $CH_2(NH_4)NS_2$ zu Carbo-

---

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. 73, 27.

**) Scheikundige Aanteekeningen Deel I. Aflevering 4, p. 215; Zeitschrift für Chemie von Beilstein, Fittig und Hübner. Elfter Jahrgang. S. 51.

***) In „Zeitschrift für Chemie“ steht „unauflöslich in Wasser“, statt „auflöslich in Wasser“.

†) l. c.

thialdin, welches beim Erhitzen mit Wasser wieder C_2H_4O giebt und $CH_2(NH_4)NS_2$. Die Reactionen sind:

$$CH_2(NH_4)NS_2 + 2C_2H_4O = CH_2(NC_4H_8)NS_2 + 2H_2O;$$
$$CH_2(NC_4H_8)NS_2 + 2H_2O = CH_2(NH_4)NS_2 + 2C_2H_4O.$$

Beim Schütteln einer rohen alkoholischen Auflösung von Aethaldehyd (erhalten beim Destilliren von Alkohol mit Braunstein und Schwefelsäure, und Destilliren über ClCa) mit $CH_2(NH_4)NS_2$ bildet sich Carbothialdin sehr leicht; auch giebt eine wässerige Auflösung von $CH_2(NH_4)NS_2$ und C_2H_4O Carbothialdin. Beim Schütteln einer alkoholischen Auflösung von Aethaldehyd mit $(NH_4)_2S,CS_2$ wird dieses Salz anfänglich aufgelöst und bald setzt sich Carbothialdin ab. $(NH_4)_2S,CS_2$ geht hier über in $CH_2(NH_4)NS_2$; $(NH_4)_2S,CS_2 - H_2S = CH_2(NH_4)NS_2$. Beim Präcipitiren der alkoholischen Auflösung von Carbothialdin mit HgCl, Filtriren, Präcipitiren des Filtrats mit H_2S, Filtriren und Eindampfen bleibt $ClNH_4$ zurück. Immer wird bei der Zersetzung des Carbothialdin C_2H_4O regenerirt und man muss demnach annehmen, dass Carbothialdin $= CH_2(NC_4H_8)NS_2$ ist.

Sulfocarbaminsaures Di-äthyliden:

$$\left.\begin{array}{r} H \\ H \\ \overset{\shortparallel}{CS} \end{array}\right\} \\ (CH_3,CH)_2N \} S$$

Das Salz ist auflöslich in Salzsäure, beim Stehen setzt sich ein farbloser Körper ab (schon Liebig und Redtenbacher*). Dasselbe fand ich auch mit Schwefelsäure, nicht mit Essigsäure. Die Salzsäure-Auflösung wird präcipitirt mit $PtCl_2$; das gelbliche Präcipitat ist jedoch zur Analyse zu wenig stabil.

Sulfocarbaminsaures Di-amyliden. Zur Bereitung dieses Salzes wird Valeral in Alkohol aufgelöst, geschüttelt mit $CH(NH_4)NS_2$, die Auflösung filtrirt und in Wasser gegossen. Es bildet sich ein farbloses voluminöses Präcipitat, das mit Wasser ausgewaschen, zwischen Papier gepresst und im Vacuo getrocknet eine glänzende krystallisirte Masse bildet. Es

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. 65, 143.

giebt beim Erhitzen mit Fe_2Cl_3 die Rhodanreaction, wie ich fand für Carbothialdin. Die Formel ist:

$$\left.\begin{matrix} H \\ H \\ \overset{\shortparallel}{C}S \\ (C_5H_{10})_2N \end{matrix}\right\} S$$

Sulfocarbaminsaures Di-allyliden. Bei Einwirkung einer wässerigen Auflösung von $CH_2(NH_4)NS_2$ auf das rohe Destillat von Glycerin und doppelt-schwefelsaurem Kalium, findet eine so energische Reaction statt, wobei viel Acroleïn auftritt, dass Abkühlung nöthig ist, um eine Zersetzung des gebildeten Körpers zu verhindern. Der sich bildende Körper ist farblos, getrocknet scheinbar amorph, unauflöslich in Wasser und Alkohol; giebt beim Erhitzen mit Fe_2Cl_3 die Rhodanreaction. Formel:

$$\left.\begin{matrix} H \\ H \\ \overset{\shortparallel}{C}S \\ (C_3H_4)_2N \end{matrix}\right\} S$$

Dieser Körper wurde gewonnen in Gemeinschaft mit Herrn H. Wefers Bettink.

Es würde interessant sein, die Einwirkung des neuen Reagens auf Aldehyden, nämlich von $CH_2(NH_4)NS_2$, auf das Methaldehyd von Hofmann zu studiren, was wir gelegentlich zu thun hoffen. Vielleicht bildet sich auch ein wenig Methaldehyd beim Destilliren von $CHCaO_2$:

$$H.CO,CaO + H.CO.CaO = H.H.CO + CO_3Ca_2,$$

Methaldehyd, das ist wahrscheinlich zugleich Aldehyd und Aceton von Methylalkohol.

Es ist nicht unmöglich, dass carbaminsaures Ammonium auf Aldehyde (und Acetone), wie $CH_2(NH_4)NS_2$ einwirkt, welche Untersuchung wir uns vorbehalten. Was die Bereitung dieses Salzes betrifft, theilen wir vorläufig mit, dass man beim Durchleiten von NH_3-gas und später von CO_2 durch absoluten Alkohol ein Salz bekommt, das in wässeriger Auflösung durch ClBa gar nicht getrübt wird, was im Streit zu sein scheint mit der Angabe von Muspratt, der es für eine

Verbindung von $CH_2(NH_4)NO_2$ und kohlensaurem Ammonium hält. Statt Alkohol lässt sich dann auch Aceton anwenden, das eben so wenig wie Alkohol an $CH_2(NH_4)NO_2$ Wasser abzugeben scheint.

XIX.

Derivate der Zimmtsäure.

Zwei isomere Bromzimmtsäuren.

Ausgehend von der bekannten Anschauung Kekulé's, wonach die aromatischen Säuren aus dem Benzolkern durch Eintritt carbonylhaltiger Seitenketten sich ableiten, hat C. Glaser die Zimmtsäure darauf untersucht, ob durch Einwirkung von Halogenen aus ihr zweierlei Arten von Verbindungen darstellbar seien, je nachdem die Substitution im Kern oder in der Seitenkette statt findet (Ann. d. Chem. u. Pharm. **143**, 325).

Der Vf. betrachtet die Zimmtsäure als Phenylacrylsäure d. h. als ein Benzol, in welchem 1 At. H durch den Acrylsäurerest ersetzt ist: $C_6H_5 . C_3H_3O_2$. Anzeichen dafür sind die Spaltung der Zimmtsäure durch schmelzendes Kali in Benzoësäure (Phenylameisensäure) und Essigsäure; so wie Acrylsäure durch dasselbe Mittel sich in Ameisensäure und Essigsäure zerlegt.

Die Zimmtsäure verbindet sich bekanntlich additionell mit H_2 und mit Br_2, durch ersteres entsteht die Hydrozimmtsäure (Phenylpropionsäure) $C_6H_5 . C_3H_5O_2$ und an dieser hat der Vf. sein Studium über die Art begonnen, in welcher Halogene unter verschiedenen Bedingungen Substitutionen in Kern oder Seitenkette bewerkstelligen. Am geeignetsten für solche Versuche zeigte sich das Brom. Dieses giebt, je nach den verschiedenen Umständen Anlass zur Bildung entweder zweier gebromten Säuren, oder es giebt gar kein Substitutionsprodukt und führt die Hydrozimmtsäure in Zimmtsäure über.

Die *beiden isomeren Monobromzimmtsäuren* gewann der Vf. auf folgende Weise: man breitet trockne fein gepulverte Zimmtsäure auf einem Teller aus, stellt daneben ein Glas mit

Brom und deckt das Ganze mit einer Glasglocke zu. Nach einiger Zeit, wenn alles Brom absorbirt ist, löst man die entstandene Phenylbibrompropionsäure (gebromte Hydrozimmtsäure) in wenig kochendem Alkohol, setzt weingeistige Kalilösung in geringem Ueberschuss zu, giesst nach einigen Minuten in viel kaltes Wasser und verdampft nach vorheriger Neutralisation mit Salzsäure im Wasserbade zur Trockne. Die gelbe Salzmasse wird in Wasser gelöst, von etwas Harz abfiltrirt, und das Filtrat so lange mit verdünnter Salzsäure versetzt, bis Oeltröpfchen anfangen sich zu bilden. Die hiebei ausfallende krystallinische Masse, welche wesentlich aus α Monobromzimmtsäure besteht, wird auf das Filter gebracht und zum Filtrat von Neuem Salzsäure gesetzt, so lange noch ölige bald erstarrende Tropfen sich abscheiden. Diese bestehen aus einem Gemenge der vorigen Säure mit der folgenden. Das von ihnen Abfiltrirte giebt endlich bei Zusatz von überschüssiger Salzsäure fast reine β Monobromzimmtsäure. Das intermediäre Gemenge kann auf dieselbe Art durch erneute fractionirte Fällung geschieden werden.

Die *α Monobromzimmtsäure* (α Phenylmonobromacrylsäure) reinigt man von der β-Säure durch Binden an Ammoniak, womit sie ein schwer lösliches Salz giebt, welches durch Salzsäure zerlegt wird. Sie krystallisirt aus siedendem Wasser in langen glänzenden Nadeln, ebenso aus alkoholischem Aether, löst sich überaus leicht in Alkohol, viel weniger in alkoholfreiem Aether. Sie schmilzt bei 130—131° und destillirt zum Theil unzersetzt. Zusammensetzung $Є_8H_7BrΘ_2$.

Ihr *Kalisalz* krystallisirt in Nadeln und löst sich leicht in Wasser und Weingeist.

Das *Ammoniaksalz* bildet platte Nadeln in baumartiger Verästelung, löst sich leicht in kochendem Wasser und Weingeist, wenig in kaltem.

Das *Barytsalz* scheidet sich in dünnen Blättchen aus, die schwer in kaltem Wasser, nicht in Alkohol sich lösen. Es ist wasserfrei.

Das *Zinksalz,* ebenfalls Blättchen, ist in heissem Wasser ziemlich löslich.

Das *Cadmiumsalz* grosse platte glänzende Nadeln.

Das *Bleisalz* krystallisirt aus kochendem Wasser in sehr dünnen Blättchen.

Das *Silbersalz*, $\Theta_9H_6BrAg\Theta_2$, erhält man aus kochendem Wasser in glänzenden Blättchen, die am Licht sich etwas bräunen und mit Wasser bei 150° in freie Säure und ein basisches Salz zerfallen, ohne Bromsilber zu geben.

Mit Brom verbindet sich die α Bromzimmtsäure zu vierseitigen Nadeln, die bei 132° schmelzen und sich mit kochendem Wasser zersetzen.

Durch Natriumamalgam geht die α Bromzimmtsäure in Hydrozimmtsäure über.

Die *β Monobromzimmtsäure* (β Phenylmonobromacrylsäure) scheidet sich aus siedendem Wasser, worin sie leicht löslich ist, in sechsseitigen Blättern ab, aus Aether in dicken Prismen. Sie löst sich leicht in Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Benzol. Schmelzpunkt 120°. Stärker erhitzt destillirt sie und verwandelt sich dabei in die α-Säure; dasselbe geschieht beim Kochen mit rauchender Jodwasserstoffsäure und in Wasser bei 150°. Zusammensetzung $\Theta_9H_7Br\Theta_2$.

Ihre Salze sind ganz verschieden von denen der α-Säure.

Das *Kalisalz* giebt im Vacuo feine zerfliessliche, auch in Alkohol leicht lösliche Nadeln.

Das *Ammoniaksalz* ist ebenfalls zerfliesslich.

Das *Barytsalz* bildet zerfliessliche Nadeln.

Das *Bleisalz* ist ein unlöslicher käseartiger Niederschlag, der unter Wasser schmilzt.

Das *Silbersalz* ist ziemlich löslich in kaltem Wasser, der weisse käsige Niederschlag verwandelt sich beim Stehen in kugelige krystallinische Warzen, die sich beim Kochen zersetzen. In Wasser auf 170° erhitzt, zerlegt es sich in AgBr, ein Oel, $\ddot{C}$ und α-Säure.

Mit Brom bildet sie eine neue Säure, die bei 45—48° schmilzt und mit kochendem Wasser sich zerlegt. — Durch Natriumamalgam geht sie in Hydrozimmtsäure über.

Die Thatsache, dass aus einer Säure durch Verlust eines Theils ihrer Elemente zwei neue isomere entstehen, erinnert an das Zerfallen der Aepfelsäure in Fumar- und Maleinsäure.

Die Erklärung für diese Erscheinung scheint am einfachsten darin zu suchen, dass die das austretende HBr-Molekül bildenden Atome H und Br an verschiedenen Stellen der ursprünglichen Verbindung austreten, etwa so:

C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5
CHH	CH —	C — H
CBrBr	C — Br	CBr —
COOH	COOH	COOH
Phenylbibrompropionsäure	α-Bromzimmtsäure	α Bromzimmtsäure

Ersetzt man die Lücken durch H und das Br ebenfalls, so erhält man, wie der Versuch ausweist, Hydrozimmtsäure.

Monobromphenylproprionsäure entsteht, wenn auf trockne Hydrozimmtsäure vorsichtig Brom getröpfelt wird: $C_9H_{10}O_2 + 2Br = HBr + C_9H_9BrO_2$. Man wäscht mit Wasser und etwas schwefliger Säure und reinigt den Krystallkuchen durch wiederholte Krystallisation aus einem Gemisch gleicher Theile Alkohol und Wasser. Sie krystallisirt aus verdünntem Weingeist in perlglänzenden Nadeln, aus Aether, Schwefelkohlenstoff und Benzol, worin sie leicht löslich ist, in Prismen. In Wasser ist sie sehr wenig löslich. Schmelzpunkt 136°. Im luftverdünnten Raum destillirbar.

Das *Barytsalz*, $C_9H_8BrBaO_2$, krystallisirt im Vacuo in kleinen warzig vereinten Prismen.

Das *Silbersalz*, $C_9H_8BrAgO_2$, ist ein käsiger Niederschlag, in kochendem Wasser ein wenig löslich, in Wasser von 150° beständig, bei 170—180° aber sich zersetzend.

Bibromphenylpropionsäure, $C_9H_8Br_2O_2$, welche die Zusammensetzung der von Schmitt und Erlenmeyer aus Brom und Zimmtsäure bereiteten Säure besitzt, wird dargestellt durch Zusatz von 2 Br zu 1 Mol. trockner Hydrozimmtsäure. Das halbflüssige harzige Product, mit Wasser und etwas schwefliger Säure gewaschen, erstarrt über Aetzkalk zu einer schmierigen Krystallmasse, die aller Reinigung widersteht. Sie zerlegt sich mit kochendem Wasser theilweis in Kohlensäure und ein neutrales bromhaltiges Oel, theils in eine ölförmige Säure. Mit weingeistigem Kali giebt sie Bromkalium und das Kalisalz einer öligen Bromzimmtsäure.

Die obenerwähnte Umwandlung der Hydrozimmtsäure in Zimmtsäure erfolgt sogleich, wenn erstere schmelzend bei 160° mit 1 Molekül Bromgas behandelt wird.

XX.

Notizen.

1) Ketone aus den $\mathrm{C}_nH_{2n+1}Br$.

Die schon früher beobachteten Thatsachen, dass aus Monobrom- und Monochlorpropylen sich Aceton bilden könne, hat E. Linnemann genauer erforscht und weiter verfolgt (Ann. d. Chem. u. Pharm. **143**, 347).

Wenn Monobromäthylen mit essigsaurem Quecksilberoxyd, Wasser und Eisessig erhitzt wird, so bildet sich anfangs etwas Aldehyd, nach vollendeter Einwirkung ist aber nur Essigsäure vorhanden neben freiem Quecksilber und Quecksilberoxydulsalz. Die Essigsäure betrug mehr als die ursprünglich angewendete, war demnach aus dem Aethylen entstanden, augenscheinlich durch die Zwischenstufe des Aldehyds.

Wenn Monobrompropylen ebenso behandelt wird, erhält man neben basischem Bromquecksilber, Quecksilberoxydul- und Oxyd-Acetat ein wenig Aceton, kein freies Quecksilber. Das Aceton hatte alle Eigenschaften des gewöhnlichen und seine Ausbeute betrug 7 p.C. vom angewendeten Brompropylen, während die Rechnung 47,3 p.C. verlangt. Der grösste Theil des Brompropylens wurde in Essigsäure umgewandelt, wie directe Bestimmungen ergaben.

Das Monobromamylen, dessen Siedepunkt 117—118° C. und spec. Gew. = 1,22 bei + 19° C. waren, gab nach obiger Behandlung neben freiem Quecksilber und braungelben Quecksilbersalzen eine braune Flüssigkeit, aus der sich durch Destillation eine farblose leichte, auf Wasser schwimmende Verbindung abscheiden liess. Diese hatte obstähnlichen Geruch, kochte zwischen 90°—100°, hatte die Zusammensetzung des Propions $\mathrm{C}_5H_{10}\mathrm{O}$ und verband sich nicht mit Natronbisulfit. Die Ausbeute daran betrug 6 p.C. vom angewendeten

Bromamylen. — Die Frage, was bei der augenscheinlich gleichzeitig durch Zerlegung des Quecksilberoxyds bewirkten Oxydation für eine Säure sich gebildet haben möge, beantwortet der Vf. dahin, dass wesentlich nur Essigsäure aufzufinden war, wiewohl aus dem Bodensatz der Quecksilbersalze eine etwas kohlenstoffreichere Fettsäure in der Gestalt von Silbersalz gewonnen wurde, aber nur spurenweis.

Die mitgetheilten Versuche lehren also, dass aus den einfach gebromten Kohlenwasserstoffen der Reihe $\text{Ɛ}_n H_{2n}$ sich Ketone von gleichem Kohlenstoffgehalt gewinnen lassen, jedoch nur in geringer Menge, dass dabei eine partielle Oxydation durch das reducirbare Quecksilberoxyd eintritt und die dabei entstehende Säure für die niedrigeren Glieder (Aethylen, Amylen, Propylen) wesentlich Essigsäure ist. Man kann demnach die in Rede stehenden gebromten Kohlenwasserstoffe als die Bromüre der betreffenden Ketone betrachten.

---

2) Ueber die Einwirkung des Chlorcyans auf Zinkäthyl

giebt H. Gal folgende Notiz (Compt. rend. t. 66, p. 48). Die Blausäure wird bei der Einwirkung von Kali in Ameisensäure und Ammoniak zersetzt nach der Formel:

$$C_2HN + 4HO = C_2H_2O_4 + NH_3.$$

Es lässt sich jedoch nach dieser Reaction nicht angeben, in welches Product der Wasserstoff der Blausäure übergegangen ist. Würde man dagegen ein Substitutionsprodukt der Blausäure in dem der Wasserstoff durch ein Alkoholradical, etwa C_4H_5, ersetzt ist, derselben Reaction unterwerfen, so müsse sich diese Frage lösen.

So giebt z. B. das bei 98° siedende Cyanäthyl unter den obigen Bedingungen, wie Dumas, Malagutti und Leblanc gezeigt haben, folgende Reaction:

$$C_4H_5C_2N + 4HO = C_6H_6O_4 + NH_3,$$

während das bei 81° siedende Cyanäthyl nach Hofmann folgende Zersetzung erleidet:

$$C_4H_5C_2N + 4HO = C_2H_2O_4 + C_4H_5H_2N.$$

Die erste Formel zeigt, dass C_4H_5 die Stelle von einem Aequivalent H in der Ameisensäure vertritt und dass demnach

bei der Zersetzung der Blausäure der Wasserstoff derselben in die Ameisensäure übergeht. Die zweite Formel zeigt das Gegentheil und scheint zu beweisen, dass der Wasserstoff der Blausäure sich im Ammoniak wiederfinde. Die Darstellungsweise der beiden isomeren Aethylverbindungen lehrt aber, dass die letztere nur als wirkliches Derivat der Blausäure zu betrachten ist; man erhält sie durch Einwirkung von Jodäthyl auf Cyansilber:

$$C_4H_5J + AgC_2N = C_4H_5C_2N + AgJ.$$

Die Formel zeigt, dass das Cyanäthyl hierbei durch Substitution des Ag durch C_4H_5 und folglich auch des Wasserstoffs der Blausäure entsteht.

Lässt man dagegen gasförmiges Chlorcyan auf Zinkäthyl einwirken, so erhält man eine bei 98° siedende und mit dem alten Cyanäthyl isomere Flüssigkeit nach folgender Gleichung:

$$C_2NCl + C_4H_5Zn = C_4H_5C_2N + ZnCl.$$

Diese Art der Aetherbildung ist eben so allgemein als die durch Reaction von Jodäthyl auf das entsprechende Silbersalz. Die Constitution der Blausäure ist aber noch unerklärt und es lässt sich nicht entscheiden, welcher von den beiden Aethern der Blausäure homolog ist.

---

3) Bestimmung der Alkalimetalle in ihren Verbindungen mit organischen Säuren.

Von

Dr. H. Kämmerer.

(A. d. Sitzungsber. d. Gesellsch. zur Beförd. d. ges. Naturw. zu Marburg.)

Bei Bestimmung der Alkalien in organischen Verbindungen durch Erhitzen im Platintiegel scheitert die völlige Verbrennung der Kohle an der Flüchtigkeit der entstehenden kohlensauren Salze bei der dazu erforderlichen hohen Temperatur. Man ist desshalb genöthigt, die unvollständig verbrannte Masse mit Wasser auszuziehen, die Kohle von dem gelösten Salze zu filtriren, und dieses durch Behandeln mit Salzsäure in Chlormetall überzuführen. Jede dieser Operationen ist eine Quelle kleiner, unvermeidlicher Fehler, die sich in diesem Falle addiren, und im Durchschnitte einen Verlust von 0,1 — 0,2 p.C. Alkalimetall zur Folge haben.

Bei der directen Behandlung des durch Glühen erhaltenen Gemenges mit Schwefelsäure wird zwar die Kohle vollständig verbrannt, man erleidet dagegen leicht einen kleinen Verlust durch Spritzen, und die Verjagung der überschüssig zugesetzten Schwefelsäure gehört zu den lästigsten Operationen.

Man war mehrfach bemüht, durch Zuführung flüchtiger, leicht Sauerstoff abgebender Substanzen zu der kohligen Masse eine vollständige Verbrennung der Kohle zu erzielen, und das Lösen, Filtriren, Auswaschen, Ansäuern und Abdampfen zu ersparen. In der letzten Zeit noch wurde zu diesem Zwecke die Anwendung des Quecksilberoxyds empfohlen, die aber, ganz abgesehen von der mühsamen Darstellung von ganz reinem, ohne Rückstand verdampfenden Quecksilberoxyde, schon darum keine befriedigenden Resultate zu liefern vermag, weil diese Verbindung zu ihrer Verjagung eine so hohe Temperatur erfordert, dass sich geringe Mengen des Kohlensäurealkalis mit den Quecksilberdämpfen verflüchtigen, und die Kohle sich bei dieser Temperatur auch ohne die Anwendung dieses Oxydationsmittels vollkommen verbrennen lässt.

In Rose's Lehrbuch wird empfohlen, die kohlige Masse wiederholt vorsichtig mit sehr kleinen Mengen salpetersauren Ammoniums zu behandeln, wodurch die Kohle leicht vollständig und bei niedriger Temperatur verbrennt, das Alkali aber in ein Gemenge von salpetersaurem und salpetrigsaurem wohl auch freiem Alkali verwandelt wird, das sich durch Behandlung mit Chlorammonium oder schwefelsaurem Ammonium in eine wägbare Form bringen lässt.

Diese Methode wird durch die Eigenschaft des entstehenden Gemenges von salpetersaurem, salpetrigsaurem und freiem Alkali, das Platin sehr stark anzugreifen, geradezu unmöglich gemacht.

Man kann aber durch Umkehrung dieser Methode sehr leicht die Alkalimetalle ohne weitere Operationen in eine wägbare Form bringen, wenn man wie gewöhnlich die Substanz bei möglichst niedriger Temperatur verkohlt, und nach dem Erkalten einige Krystalle reinen schwefelsauren Ammoniums in den Tiegel zu der kohligen Masse bringt, diese mit etwas Wasser vorsichtig zusammenspült, und nun durch

Erhitzen des Oehres des Tiegeldeckels zuerst das Wasser und das entstehende kohlensaure Ammonium, später durch gelindes Erhitzen des Tiegelbodens das überschüssige schwefelsaure Ammonium verjagt. Sehr häufig wird durch den Ueberschuss des schwefelsauren Ammoniums, das sich beim Verflüchtigen zersetzt, schon alle Kohle oxydirt; sollte diess nicht der Fall sein, so wird nun die Masse mit kleinen Mengen salpetersauren Ammoniums behandelt. In der Atmosphäre von Stickoxydulgas, die durch die Zerlegung dieses Salzes hergestellt wird, verbrennt die Kohle überaus leicht, ohne dass es auf das schwefelsaure Alkali einwirkt, das nach dem Glühen unmittelbar gewogen werden kann.

Alle diese Operationen können ohne erheblichen Zeitaufwand von Seite des Experimentirenden ausgeführt werden. Salpetersaures und schwefelsaures Ammonium stellt man sich vortheilhaft selbst aus reinen Materialien dar. Das erstgegenannte Salz kann auch mit dem grössten Vortheile zu Blei- und Kupferbestimmungen in organischen Verbindungen angewandt werden.

Als Belege für die höchst befriedigenden Resultate, welche diese einfache Methode zu liefern vermag, theile ich die Resultate mit, welche ich bei der Analyse von krystallisirtem citronensauren Natrium erhielt, das durch Pressen zwischen Fliesspapier lufttrocken erhalten war.

0,4475 Grm. Substanz gaben bei 200° 0,1240 Grm. H_2O ab und hinterliessen 0,2673 Grm. Na_2SO_4.

	Ber. für $Na_3(C_6H_5O_7) + 5\frac{1}{2}H_2O$	Gef.
p.C. H_2O	27,73	27,71
p.C. Na	19,32	19,35

Als weitere Belege mögen die in der nachstehenden Notiz mitgetheilten Analysen von saurem äpfelsauren Kalium dienen.

---

4) Ueber saures äpfelsaures Kalium.

Theilt man eine Lösung von Aepfelsäure in zwei gleiche Theile, neutralisirt die eine mit kohlensaurem Kalium, und fügt die andere hinzu, und dampft auf dem Wasserbade ein,

so erhält man Kaliummalat in luftbeständigen Krystallen, deren Zusammensetzung im lufttrocknen Zustande nach dem Pressen zwischen Fliesspapier durch die Formel $2Ka(C_4H_5O_5) + 3^1/_2H_2O$ ausgedrückt wird, wie aus den nachfolgenden Bestimmungen hervorgeht.

1) 0,4127 Grm. Substanz gaben 0,1771 Grm. Ka_2SO_4 = 19,27 p.C. Ka.
2) 0,2487 Grm. Substanz gaben 0,1069 Grm. Ka_2SO_4 = 19,30 p.C. Ka.
3) 0,4092 Grm. Substanz verloren bei 150° 0,0648 Grm. = 15,84 p.C. H_2O und gaben 0,1755 Grm. Ka_2SO_4 = 19,25 p.C. Ka.

	Die Formel $2Ka(C_4H_5O_5) + 3^1/_2H_2O$ verlangt		Gef.		
			I.	II.	III.
Ka_2	78,4	19,24	19,27	19,30	19,25
C_8	96	23,57	—	—	—
H_{10}	10	2,46	—	—	—
O_{10}	160	39,27	—	—	—
$3^1/_2H_2O$	63	15,46	—	—	15,84
	407,4	100,00			

Erhitzt man dieses Salz über 170°, so wird es unter schwacher Bräunung zersetzt. Bei 100° erleidet es keinen bemerkenswerthen Gewichtsverlust.

Sodann hielt Herr Dr. Kämmerer noch einen Vortrag über einige citronensaure Salze, und zeigte zwei neue krystallisirte Combinationen von citronensaurem Baryum vor, deren Zusammensetzung durch die Formeln $\overset{''}{Ba}_3(C_6H_5O_7)_2 + 5H_2O$ und $\overset{''}{Ba}_3(C_6H_5O_7)_2 + 3^1/_2H_2O$ ausgedrückt wird. Ferner theilte er eine neue Entstehungsweise des 4 basisch citronsauren Kupfers mit, und wiess nach, dass die Zusammensetzung dieses Salzes der Formel $2\overset{''}{Cu}_2(C_6H_4O_7) + 5^1/_2H_2O$ entspreche. Herr Dr. Kämmerer wird seine Beobachtungen über diese und andere Salze der Citronensäure demnächst ausführlich mittheilen.

---

5) Ein Alkaloid als Product der Alkoholgährung.

Herr Dr. Johann Oser weist in einer der Wien. Akad. vorgelegten Abhandlung nach, dass in den Gährungsproducten von reinem Rohrzucker mit reiner ausgewaschener Presshefe ein Alkaloid enthalten sei, für welches derselbe vorläufig die, mit den Analysen genügend übereinstimmende Formel $C_{13}H_{20}N_4$ aufstellt. Die chlorwasserstoffsaure Verbindung dieser Ammoniakbasis stellt sich, unter der Luftpumpe getrocknet, als eine weisse blättrige Masse dar, die sehr hygroskopisch ist, sich an der Luft schnell bräunt und einen anfangs brennenden, hinterher stark bitteren Geschmack besitzt.

Da diese Substanz nach einem angestellten Versuche in der Hefe nicht schon fertig gebildet enthalten ist, muss sie sich bei dem Process der alkoholischen Gährung aus den stickstoffhaltigen Bestandtheilen der Hefe entwickeln und sich also in allen Flüssigkeiten, welche die Alkoholgährung durchgemacht haben, also im Wein, im Bier, in der Branntweinmaische, vorfinden.

Dr. Oser behält sich die weiteren Untersuchungen über diesen Gegenstand vor. Die Arbeit wurde im Laboratorium des Herrn Prof. Schrötter ausgeführt.

(Anz. d. Wien. Akad.)

---

6) Zusätze und Berichtigungen.

1) Im Register Bd. **102** fehlt der Artikel:

Baumhauer, Heinrich. Vorläufige Notiz über die Lichtentwickelung bei der Oxydation des Kaliums und Natriums, **102**, 123 (durch Versehen unter Baumhauer, E. H. v. gekommen und dort zu streichen). Ueber Lichtentwickelung bei der langsamen oder unvollständigen Oxydation verschiedener Stoffe, **102**, 361.

2) In der Abhandlung des Herrn. Dr. Carstanjen, über das Thallium, **102**, 129, ist p. 129 hinzuzufügen, dass die dort beschriebene einfache Methode zur Darstellung des kohlensauren Thalliumoxydul bereits von Herrn Gustav Streit dies. Journ. **100**, 191 angewendet und beschrieben worden ist.

XXI.

Ueber das Pflanzen-Caseïn oder Legumin.

Von

Prof. Dr. Ritthausen.

(Fortsetzung von Bd. **103**, p. 85.)

II. Die Proteïnsubstanz der Erbsen, Wicken, Saubohnen, Linsen und Bohnen, das Pflanzen-Caseïn oder Legumin.

Es ist mir nicht gelungen, aus irgend einem dieser Samen eine Substanz zu gewinnen, die die Zusammensetzung hätte, welche Dumas und Cahours bei Legumin aus Erbsen und Bohnen erhalten haben. In allen von mir dargestellten Präparaten fand ich, berechnet man die Resultate der Analyse auf asche- und phosphorsäurefreie Substanz, einen höheren Gehalt an C und einen geringeren an N.

A. Erbsen.

a) Gelbe Felderbsen.

Die gepulverten Samen und die wässerige Auflösung derselben zeigen keine Reaction und reagiren neutral. Die Lösung zeigt, in niederer Temperatur, bei etwa 4—5° C. dargestellt, auch nach 24 Stunden keine saure Reaction.

Der durch wenig Essigsäure bewirkte Niederschlag ist sehr feinflockig und voluminös, lässt sich aber in Papierfiltern ziemlich leicht abfiltriren; bei etwa eintägiger Ruhe nach der Fällung setzt er sich etwas zusammen, so dass ein grosser Theil der Fällungsflüssigkeit abgehoben werden kann.

Die wässerige Lösung filtrirt anfänglich ziemlich gut, nach einigen Stunden aber schon sehr langsam; um etwas grössere Mengen klar zu filtriren, müssen daher die Filter oft erneuert werden.

Das aus nicht filtrirter oder filtrirter Lösung dargestellte Legumin ist weiss oder gelblichweiss, etwas zusammenbackend und leicht zu einem weissen mehligen Pulver zerreiblich.

Die Analyse ergab für die Substanz:

1) aus filtrirter wässeriger Lösung.

1) 0,238 Grm. gaben 0,4395 $ꞒΘ_2$ und 0,151 $H_2Θ$ = 0,1199 Ꞓ und 0,01577 H.
2) 0,326 Grm. gaben 0,823 Platin-Salmiak = 0,0516 N.
3) 0,975 Grm. gaben 0,042 $2MgO,PO_5$ = 0,0268 PO_5.
4) 0,636 Grm. gaben 0,021 Asche.

Präparat von anderer Darstellung.

5) 0,1995 Grm. gaben 0,365 $ꞒΘ_2$ und 0,130 $H_2Θ$ = 0,0996 Ꞓ und 0,0144 H.
6) 0,213 Grm. gaben durch Titriren 0,0347 N.
7) 0,879 Grm. gaben 0,0245 $\dot{Ba}\ddot{S}$ = 0,0033 S.
8) 0,861 Grm. gaben 0,029 $2\dot{M}gPO_5$ = 0,0185 PO_5.
9) 0,5925 Grm. gaben 0,0125 Asche.

Für die Zusammensetzung berechnet sich:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	Mittel	Ber. auf aschefreie Substanz
Ꞓ . .	50,37	—	—	—	50,00	—	—	—	—	50,18	51,57
H . .	7,05	—	—	—	7,21	—	—	—	—	7,13	7,32
N . .	—	15,83	—	—	—	16,28	—	—	—	16,05	16,50
Θ . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	24,22
S . .	—	—	—	—	—	—	0,37	—	—	0,37	0,39
Asche .	—	—	—	3,30	—	—	—	—	2,10	2,70	—
mit PO_5	—	—	2,75	—	—	—	—	2,15	—	(2,45)	—

2) *Aus nicht filtrirter Lösung.*

1) 0,2045 Grm. gaben 0,379 $ꞒΘ_2$ und 0,1235 $H_2Θ$ = 0,1033 Ꞓ und 0,0137 H.
2) 0,253 Grm. gaben 0,659 Platin-Salmiak = 0,0413 N.
3) 0,998 Grm. gaben 0,0285 $\dot{Ba}\ddot{S}$ = 0,0038 S.
4) 0,518 Grm. gaben 0,010 Asche.

Präparat von anderer Darstellung.

5) 0,1995 Grm. gaben 0,368 $ꞒΘ_2$ und 0,1265 $H_2Θ$ = 0,1004 Ꞓ und 0,0140 H.
6) 0,332 Grm. gaben durch Titriren 0,0521 N.
7) 0,838 Grm. gaben 0,029 Mg-Salz = 0,0185 PO_5.

Die Berechnung ergiebt hieraus:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	Mittel	Ber. auf asche und PO_5-freie Substanz	
C . . .	50,54	—	—	—	50,30	—	—	50,42	51,55	p.C.
H . . .	6,71	—	—	—	7,05	—	—	6,88	7,03	„
N . . .	—	16,32	—	—	—	15,69	—	16,00	16,36	„
O . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	24,66	„
S . . .	—	—	0,39	—	—	—	—	0,39	0,40	„
Asche . .	—	—	—	1,93	—	—	—	1,93	—	„
mit PO_5 .	—	—	—	—	—	—	2,21	(2,21)	—	„

Die aus *nicht filtrirter* Lösung gefällte Substanz löste sich in kalihaltigem Wasser nicht vollständig auf; nach etwa zweitägigem Digeriren damit in der Kälte wurde die Lösung der Ruhe überlassen und nach 4 Tagen die noch *nicht* völlig klare Flüssigkeit mit dem Heber abgenommen, dann filtrirt und gefällt. Die getrocknete Masse gab mit Kali-Wasser wieder digerirt eine fast klare Auflösung. (Die Zusammensetzung derselben siehe weiter unten.)

Um ein möglichst reines Präparat zu erlangen, kochte ich Erbsenschrot mehrere Male mit grösseren Portionen Spiritus — in welchem sich fast nur Fettkörper aufgelöst fanden — aus und extrahirte darnach mit kalihaltigem Wasser, filtrirte die entstandene Lösung und fällte mit Essigsäure. Das Präparat bildete nach dem Trocknen eine etwas voluminöse und sehr lockere Substanz von völlig weisser Farbe.

Die Zusammensetzung der letzteren beiden Präparate ist nach den Resultaten der Analysen folgende:

3) *In Kali-Wasser gelöst* und aus dieser Lösung gefällt.

4) *Erbsenschrot mit Spiritus ausgekocht*, dann mit kalihaltigem Wasser extrahirt und die Lösung gefällt.

			Auf asche- und PO_5-freie Substanz ber.	
	3.	4.	3.	4.
C . . .	50,96	50,33	51,87	51,20
H . . .	6,86	6,84	6,96	6,96
N . . .	16,52	16,55	16,80	16,83
O . . .	—	—	23,92 }	25,01
S . . .	0,44	nicht best.	0,45 }	
Asche . .	1,69	1,70		
mit PO_5 .	(1,59)	nicht best.		

Die Präparate 3 und 4 sind ohne Zweifel von grösserer Reinheit als die unter 1 und 2.

Endlich versuchte ich durch Behandlung der Fällung aus nicht filtrirter Lösung mit Essigsäure (verdünnt mit 4 Th. Wasser), durch die, wenn man einige Zeit kocht oder im Wasserbade erhitzt, ein beträchtlicher Theil davon gelöst wird, ein Präparat von grösserer Reinheit zu erhalten. Verdünnt man die Abkochung mit viel Wasser und lässt sie dann 5—6 Tage in der Kälte stehen, so klärt sie sich so weit, dass man eine ziemlich klare Lösung vom Bodensatz abheben kann; Kali oder Ammon bis zur noch schwach sauren Reaction hinzugesetzt geben in dieser eine käsig-flockige voluminöse Substanz, die leicht filtrirt und ausgewaschen werden kann. Dieselbe erscheint nach dem Trocknen den Substanzen 3 und 4 sehr ähnlich. Eine Bestimmung des Stickstoffs gab 17,17 p.C. N; (0,272 Grm. gaben 0,745 Platin-Salmiak = 0,0467 N.) Ich habe bis jetzt nicht weiter untersucht, ob bei dieser Behandlung eine Zersetzung erfolgt oder nicht; der in Essigsäure nicht gelöste Theil der angewandten Substanz löste sich in Kali grösstentheils wieder auf.

In Bezug auf die Ausbeute bemerke ich, dass aus klar filtrirter wässriger Lösung von 200 Grm. Erbsenschrot 10,1 Grm., aus nichtfiltrirter Lösung von 478 Grm. 39,7 Grm. lufttrockner Substanz erhalten wurden, resp. 5 und 8,3 p.C. Beim Filtriren der Lösung von 200 Grm. blieb ein bedeutender Rest an Flüssigkeit, den ich, da die Filtration fast ganz aufhörte, wegwarf.

b) Grüne Felderbsen.

Diese vielfach angebaute Erbsensorte hat eine grüngelbe Schale.

Das Pulver und die wässrige Lösung reagiren schwach sauer; das Extractionswasser wurde daher mit Kali bis zur alkalischen Reaction versetzt und die Lösung nach 20stündiger Einwirkung filtrirt.

Die erhaltene trockne Substanz bildete eine weisse, lockere, leicht zu weissem Mehl zerreibliche Masse.

Von 200 Grm. Schrot erhielt ich 17,9 Grm. Substanz, circa 9 p.C., die sich völlig klar wieder in Kali-Wasser auflöste.

Resultate der Analyse.

1) 0,204 Grm. Substanz gaben 0,3715 CO_2 und 0,124 H_2O = 0,1013 C und 0,0138 H.
2) 0,2175 Grm. Substanz gaben 0,3945 CO_2 und 0,136 H_2O = 0,1076 C und 0,0151 H.
3) 0,235 Grm. Substanz gaben 0,610 Platin-Salmiak = 0,0382 N.
4) 0,7225 Grm. Subst. gaben 0,0255 BaO,SO_3 = 0,00249 S.
5) 0,8015 Grm. Subst. gaben 0,039 $2MgO,PO_5$ = 0,0249 PO_5.
6) 0,725 Grm. Substanz gaben 0,026 Asche.

Hieraus berechnet sich:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	Mittel	Ber. auf asche- und PO_5-freie Substanz
C . .	49,66	49,47	—	—	—	—	49,56	51,40
H . .	6,76	6,94	—	—	—	—	6,85	7,10
N . .	—	—	16,27	—	—	—	16,27	16,87
O . .	—	—	—	—	—	—	—	24,28
S . .	—	—	—	0,34	—	—	0,34	0,35
Asche .	—	—	—	—	—	3,58	3,58	—
mit PO_5	—	—	—	—	3,10	—	(3,10)	—

Ein Präparat aus nicht filtrirter Lösung, das ich in grösserer Menge dargestellt hatte, enthielt nach einer Bestimmung mittelst Titriren 16,36 p.C. N.

c) Graue Felderbsen.

Diese Erbsensorte wird in Ostpreussen vielfach angebaut.

Das Pulver reagirt angefeuchtet kaum merklich sauer. Von 200 Grm., mit reinem Wasser erschöpft, wurden 14,6 Grm. weisser, lockerer und leicht zu Mehl zerreiblicher Substanz gewonnen. Dieselbe löste sich in Kaliwasser mit Zurücklassung einer geringen Menge weisser Flocken farblos auf.

Resultate der Analyse:

1) 0,2225 Substanz gaben 0,4005 CO_2 und 0,1375 H_2O = 0,1092 C und 0,0153 H.

2) 0,2155 Substanz gaben 0,387 $Ꞓ\Theta_2$ und 0,133 $H_2\Theta$ = 0,1056 Ꞓ und 0,0148 H.

3) 0,1834 Substanz gaben 0,332 $Ꞓ\Theta_2$ und 0,1149 $H_2\Theta$ = 0,0905 Ꞓ und 0,0127 H.

4) 0,320 Substanz gaben 0,823 Platin-Salmiak = 0,0516 N.

5) 0,805 Substanz gaben 0,020 BaO,SO_3 = 0,0027 S.

6) 0,734 Substanz gaben 0,036 $2MgO,PO_5$ = 0,023 PO_5.

7) 0,605 Substanz gaben 0,019 Asche.

Berechnung:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	Mittel	Ber. auf asche- und PO_5-freie Substanz	
Ꞓ . . .	49,14	49,00	49,34	—	—	—	—	49,14	50,74	p.C.
H . . .	6,87	6,86	6,92	—	—	—	—	6,88	7,10	„
N . . .	—	—	—	16,12	—	—	—	16,12	16,64	„
Θ . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	25,19	„
S . . .	—	—	—	—	0,32	—	—	0,32	0,33	„
Asche . .	—	—	—	—	—	—	3,14	3,14	—	
mit PO_5 .	—	—	—	—	—	3,14	—	(3,14)	—	

d) Gelbe Gartenerbsen.

Im Garten zu Waldau erbaut.

Reaction des angefeuchteten Pulvers aus der wässrigen Lösung ziemlich stark sauer; das Wasser wurde daher mit Kali bis zur bleibenden schwach alkalischen Reaction vermischt, die erhaltene Lösung filtrirt.

Die dargestellte Substanz, 11,8 Grm. von 200 Grm. Erbsenschrot, enthielt 16,34 p.C. N. (durch Titriren bestimmt). Sie wurde in Kali-Wasser gelöst, die geringe Menge darin unlöslicher Substanz durch Decantiren abgeschieden, und der durch Sättigung bis zur sauren Reaction erhaltene Niederschlag mit folgenden Resultaten analysirt:

1) 0,214 Grm. gaben 0,395 $Ꞓ\Theta_2$ und 0,131 $H_2\Theta$ = 0,1077 Ꞓ und 0,0146 H.

2) 0,272 Grm. gaben 0,740 Platin-Salmiak und 0,327 Pt = 0,0464 N.

3) 0,284 Grm. gaben 0,761 Platin-Salmiak = 0,0477 N.

4) 0,8625 Grm. gaben 0,0275 BaO,SO_3 = 0,0038 S.

5) 0,660 Grm. gaben 0,017 $2MgO,PO_5$ = 0,0109 PO_5.

6) 0,619 Grm. gaben 0,0115 Asche.

Berechnung:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	Mittel	Ber. auf asche- und PO_5-freie Substanz
C . .	50,34	—	—	—	—	—	50,34	51,28
H . .	6,80	—	—	—	—	—	6,80	6,92
N . .	—	17,02	16,80	—	—	—	16,91	17,22
O . .	—	—	—	—	—	—	—	24,13
S . .	—	—	—	0,44	—	—	0,44	0,45
Asche .	—	—	—	—	—	1,85	1,85	—
mit PO_5	—	—	—	—	1,65	—	(1,65)	—

Es scheint mir der Erwähnung werth, dass ich aus diesen Erbsen auch nach gewöhnlich angewandtem Verfahren Legumin darstellte. Das Schrot wurde einige Stunden mit lauwarmem Wasser gequellt, dann zerrieben und die nach Zumischung von Wasser durch ein Haarsieb filtrirte Lösung mittelst Decantiren in der Kälte möglichst geklärt. Ich fällte nun mit *sehr wenig* Essigsäure, liess den entstandenen Niederschlag sich absetzen, und fällte aus der abgehobenen Flüssigkeit durch weiteren Zusatz von Säure eine 2. Substanz. Der 1. Niederschlag gab 15,6 p.C. N, der 2. 15,5 p.C. N (durch Titriren bestimmt), sie waren mithin beide noch ziemlich unrein.

B. Linsen.

Es ist mir nicht bekannt, in welcher Gegend die angewandten Samen, die ich aus einer Königsberger Handlung kaufte, erbaut sind. Die Samen hatten eine dunkel aschgraue Farbe.

Dumas und Cahours sagen, dass aus Linsen das Legumin eben so leicht darzustellen sei, wie aus Erbsen. Ich kann dem nicht ganz beistimmen; die wässrige Lösung ist sehr trübe und schwer zu filtriren; die Niederschläge aus der durch Absetzenlassen geklärten Flüssigkeit sind sehr voluminös.

Wird die getrocknete grauweisse, lockere Substanz in sehr verdünnter Kalilauge gelöst, so erhält man eine stark röthliche Flüssigkeit, aus welcher, wenn sie durch Stehen klar geworden ist, Säure einen dunkel aschgrauen Niederschlag fällt. Hat man denselben mit absolutem Alkohol gut

entwässert, so bildet er nach dem Trocknen eine lose Substanz von dunkel aschgrauer Farbe; in noch wasserhaltigem Zustande trocknet er zu einer glasigen dunkelrothen dichten Masse ein.

Samen der Ernten von 1866 und 1867, gaben die gleichen Resultate.

Die durch Auflösen in Kali gereinigte Substanz wurde auf ihre Zusammensetzung untersucht.

1) 0,215 Grm. gaben 0,3995 CO_2 und 0,130 H_2O = 0,1089 C = 0,0144 H.
2) 0,390 Grm. gaben 0,995 Platin-Salmiak = 0,0624 N (Ernte von 1866).
3) 0,260 Grm. gaben 0,662 Platin-Salmiak = 0,0414 N (Ernte von 1867).
4) 0,458 Grm. gaben 1,172 Platin-Salmiak = 0,0735 N (Ernte von 1867).
5) 0,997 Grm. gaben 0,028 BaO,SO_3 = 0,038 S.
6) 0,865 Grm. gaben 0,042 $2MgO,PO_5$ = 0,0268 PO_5.
7) 0,2475 Grm. gaben 0,4645 CO_2 und 0,146 H_2O = 0,1266 C und 0,0162 H.

Berechnung:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	Mittel	Ber. auf PO_5-freie Subst.
C . .	50,67	—	—	—	—	—	51,15	50,91	52,53
H . .	6,71	—	—	—	—	—	6,55	6,63	6,84
N . .	—	16,00	15,92	16,04	—	—	—	15,98	16,49
O . .	—	—	—	—	—	—	—	—	23,74
S . .	—	—	—	—	0,38	—	—	0,38	0,40
PO_5 .	—	—	—	—	—	3,1	—	3,10	—

Die aus wässeriger Lösung gefällte und nicht gereinigte Substanz enthielt 14,85 p.C. N. Ihrer Zusammensetzung nach und in ihrem Verhalten bei der Auflösung in Kali weicht die Substanz der angewandten Linsen nicht unerheblich von den übrigen Leguminkörpern ab. Ich glaube annehmen zu dürfen, dass die Färbung beim Auflösen in alkalischer Flüssigkeit nicht von Verunreinigungen durch Farbstoff herrührt, sondern der Substanz eigenthümlich ist.

Andere Linsensorten als die angewandten konnte ich, da sie nicht zu erlangen waren, nicht untersuchen.

C. Wicken.

a) Gewöhnliche schwarze Wicken (Vicia sativa).

Die Samen und die wässerige Lösung fand ich neutral. Das aus der wässrigen Lösung leicht darzustellende Legumin ist nach dem Trocknen eine lockere, weisse Masse mit sehr schwach röthlichem Schimmer. Löst sich fast ganz klar und mit gelblicher Farbe in Kali-Wasser auf.

Analyse.

1) 0,234 Grm. gaben 0,4265 $\text{Є}\Theta_2$ und 0,145 $H_2\Theta$ = 0,1279 Є und 0,0161 H.

2) 0,285 Grm. gaben durch Titriren 0,0468 N.

3) 0,2395 Grm. gaben 0,626 Platin-Salmiak = 0,0392 N. (Präparat von einer anderen Darstellung).

4) 0,991 Grm. gaben 0,028 BaO,SO_3 = 0,038 S.

5) 0,818 Grm. gaben 0,032 $2MgO,PO_5$ = 0,0204 PO_5.

6) 0,810 Grm. gaben 0,0215 Asche.

Die Berechnung ergiebt:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	Mittel	Ber. auf asche- und PO_5-freie Substanz
Є . . .	49,79	—	—	—	—	—	49,79	51,14
H . . .	6,88	—	—	—	—	—	6,88	7,06
N . . .	—	16,42	16,39	—	—	—	16,40	16,87
Θ . . .	—	—	—	—	—	—	—	24,53
S . . .	—	—	—	0,38	—	—	0,38	0,40
Asche . .	—	—	—	—	—	2,65	2,65	—
mit PO_5 .	—	—	—	—	2,50	—	(2,50)	—
								100,00

b) Saubohnen (Vicia faba).

Die Samen sind im Garten zu Waldau gebaut. Reaction des Pulvers und der Lösung nicht untersucht, Schrot mit reinem Wasser behandelt. Die Fällung aus der wässrigen Lösung setzt sich ziemlich rasch zu einer wenig voluminösen Masse ab. Die Substanz ist nach dem Trocknen völlig weiss und leicht zu mehligem Pulver zerreiblich.

In kalihaltigem Wasser löst sie sich mit Zurücklassung einer geringen Menge Substanz leicht auf.

Analyse.

a) Substanz aus nicht filtrirter wässeriger Lösung.

1) 0,2095 Grm. gaben 0,3865 CO_2 und 0,1325 H_2O = 0,1041 C und 0,0147 H.
2) 0,263 Grm. gaben 0,697 Platin-Salmiak = 0,0437 N.
3) 0,9595 Grm. gaben 0,026 BaO,SO_3 = 0,0036 S.
4) 0,955 Grm. gaben 0,026 $2MgO,PO_5$ = 0,0166 PO_5.
5) 0,728 Grm. gaben 0,0175 Asche.
6) 0,288 Grm. gaben durch Titriren 0,0482 N.

Berechnung:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	Mittel	Ber. auf aschefreie Substanz
C . . .	50,31	—	—	—	—	—	50,31	51,55
H . . .	7,02	—	—	—	—	—	7,02	7,19
N . . .	—	16,61	—	—	—	16,70	16,65	17,06
O . . .	—	—	—	—	—	—	—	23,80
S . . .	—	—	0,39	—	—	—	0,39	0,40
Asche . .	—	—	—	—	2,40	—	2,40	—
mit PO_5 .	—	—	—	1,74	—	—	(1,74)	—
								100,00

b) Substanz in Kali gelöst und durch Säure gefällt.

1) 0,2078 Grm. gaben 0,385 CO_2 und 0,126 H_2O = 0,105 C und 0,014 H.
2) 0,422 Grm. gaben 1,138 Platin-Salmiak = 0,0713 N.
3) 0,958 Grm. gaben 0,027 BaO,SO_3 = 0,0037 S.
4) 0,892 Grm. gaben 0,020 $2MgO,PO_5$ = 0,0128 PO_5.
5) 0,831 Grm. gaben 0,012 Asche.

Hieraus berechnet:

	1.	2.	3.	4.	5.		Ber. auf aschefreie Substanz
C . . .	50,53	—	—	—	—	50,53	51,25
H . . .	6,93	—	—	—	—	6,93	7,03
N . . .	—	16,91	—	—	—	16,91	17,16
O . . .	—	—	—	—	—	—	24,16
S . . .	—	—	0,38	—	—	0,38	0,40
Asche . .	—	—	—	—	1,44	1,44	—
mit PO_5 .	—	—	—	1,42	—	(1,42)	—
							100,00

c) **Pferdebohnen (Vicia equina).**

Im Felde erbaut. Die gepulverten Samen und deren wässrige Lösung reagiren *stark sauer*; es waren zur Neutra-

lisirung der Flüssigkeit von 200 Grm. Bohnenschrot 1,05 Kali erforderlich. Die Lösung wurde filtrirt und aus derselben 16,3 Grm. völlig weisser lose zusammenhängender Substanz gewonnen (Substanz 1).

Zur Analyse wurde ausser dieser Substanz auch solche, aus mit Kali-Wasser bereiteter, aber nicht filtrirter Lösung angewandt (Substanz 2); hierbei wurden von 200 Grm. 20,0 Grm. erhalten, = 10,0 p.C. Beim Filtriren blieb ein beträchtlicher nicht filtrirbarer Rest, daher die wesentlich geringere Ausbeute bei dieser Darstellung.

Analyse. Substanz 1.

1) 0,197 Grm. gaben 0,367 $ЄΘ_2$ und 0,1165 $H_2Θ$ = 0,1001 Є und 0,0129 H.
2) 0,296 Grm. gaben 0,776 Platin-Salmiak = 0,0486 N.
3) 0,915 Grm. gaben 0,021 BaO,SO_3 = 0,0029 S.
4) 1,0415 Grm. gaben 0,027 $2MgO,PO_5$ = 0,0173 PO_5.
5) 0,614 Grm. gaben 0,013 Asche.

Berechnung:

	1.	2.	3.	4.	5.		Ber. auf aschefreie Substanz
Є	50,81	—	—	—	—	50,81	51,90
H	6,57	—	—	—	—	6,57	6,71
N	—	16,43	—	—	—	16,43	16,78
Θ	—	—	—	—	—	—	24,29
S	—	—	0,31	—	—	0,31	0,32
Asche	—	—	—	—	2,11	2,11	—
mit PO_5	—	—	—	1,65	—	(1,65)	—
							100,00

Substanz 2.

1) 0,1975 Grm. gaben 0,3645 $ЄΘ_2$ und 0,1225 $H_2Θ$ = 0,0994 Є und 0,0136 H.
2) 0,233 Grm. gaben 0,601 Platin-Salmiak = 0,0376 N.
3) 0,2805 Grm. gaben 0,72 Platin-Salmiak und 0,318 Pt = 0,0451 N (anderes Präparat).
4) 0,926 Grm. gaben 0,027 BaO,SO_3 = 0,038 S.
5) 0,806 Grm. gaben 0,0245 $2MgO,PO_5$ = 0,0156 PO_5.
6) 0,5755 Grm. gaben 0,0095 Asche.

Berechnung:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	Mittel	Ber. auf asche- und PO_5-freie Substanz
C . . .	50,33	—	—	—	—	—	50,33	51,32
H . . .	6,89	—	—	—	—	—	6,89	7,02
N . . .	—	16,17	16,08	—	—	—	16,12	16,43
O . . .	—	—	—	—	—	—	—	24,80
S . . .	—	—	—	0,41	—	—	0,41	0,42
Asche . .	—	—	—	—	—	1,82	1,82	—
mit PO_5 .	—	—	—	—	1,93	—	(1,93)	—
								100,00

D. Bohnen.

Bei den angewandten zwei Bohnensorten fand ich die Darstellung von Legumin schwierig und umständlicher als aus anderen Samen. Dumas und Cahours sagen: „Die Bohnen enthalten eine gummöse Substanz, welche, abgesehen vom Stärkemehl, die Bereitung sehr aufhält, indem sie das Filtriren und Aussüssen verhindert.“ Hiermit stimmen meine Erfahrungen im Wesentlichen überein.

Die Zusammensetzung der Leguminpräparate weicht im Gehalt an N von dem aus andern Samen erheblich ab und ist beträchtlich geringer.

a) Weisse Gartenbohnen.

Das Pulver derselben und die wässrige Lösung zeigten eine schwach alkalische Reaction. Die gepulverten Samen wurden mit reinem Wasser behandelt, die Lösung decantirt und dann mit dem Heber abgenommen. Der Niederschlag mit Essigsäure ist sehr voluminös und gallertartig, setzt sich nur wenig zusammen und lässt auf dem Filter die Fällungsflüssigkeit nur langsam durchlaufen. Diese voluminöse Beschaffenheit erhält sich auch zum Theil noch bei der Behandlung mit Spiritus, Aether und Alkohol; doch schrumpft die Substanz beim Trockn'en sehr zusammen, und bildet zuletzt eine weisse, wenig zusammenhängende, zu mehligem Pulver zerreibliche Masse. Die Substanz löst sich farblos und fast völlig klar in kalihaltigem Wasser, mit braunrother Farbe in kochender Schwefelsäure (Hydrat mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt); die letztere Lösung bleibt auch nach dem Verdünnen mit viel Wasser klar.

Durch Filtriren der wässrigen Lösung erhält man zwar ein etwas reineres Präparat, da diess aber sehr langsam vor sich geht und viel Zeit erfordert, auch wenn die Filter oft gewechselt werden, so kann es nur bei entsprechend niedriger Temperatur durchgeführt werden. Die die Filter so schnell verstopfenden Materien sind auch hier vorzugsweise die Fettkörper. Substanz aus filtrirter Lösung gab 14,7 p.C. N (0,3925 gab 0,906 Platin-Salmiak = 0,0568 N), aus nicht filtrirter 14,07 und 13,73 p.C. Ein aus sauer gewordener Lösung gefällter Niederschlag enthielt 14,4 p.C.

Von 200 Grm. Bohnen erhielt ich 22 Grm. = 11 p.C. im Exsiccator getrocknetes Legumin.

Analyse. *Substanz aus nicht filtrirter Lösung.*

1) 0,2015 Grm. gaben 0,3675 CO_2 und 0,1245 H_2O = 0,1002 C und 0,0138 H.
2) 0,1935 Grm. gaben 0,3515 CO_2 und 0,117 H_2O = 0,0959 C und 0,0130 H.
3) 0,303 Grm. gaben 0,680 Platin-Salmiak = 0,0426 N.
4) 0,321 Grm. gaben 0,703 Platin-Salmiak = 0,0441 N.
5) 0,9248 Grm. gaben 0,028 BaO,SO_3 = 0,038 S.
6) 0,825 Grm. gaben 0,046 $2MgO,PO_5$ = 0,0294 PO_5.
7) 0,7695 Grm. gaben 0,0275 Asche.

Berechnung:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	Mittel	Ber. auf aschefreie Subst.
C . . .	49,74	49,56	—	—	—	—	—	49,65	51,48
H . . .	6,86	6,72	—	—	—	—	—	6,79	7,04
N . . .	—	—	14,07	13,73	—	—	—	13,90	14,40
O . . .	—	—	—	—	—	—	—	—	26,66
S . . .	—	—	—	—	0,41	—	—	0,41	0,42
Asche .	—	—	—	—	—	—	3,57	3,57	—
mit PO_5 .	—	—	—	—	—	3,55	—	(3,55)	—
									100,00

b) Gelbschalige Gartenbohnen.

Pulver und Lösung neutral. Die Lösung in reinem Wasser wurde klar filtrirt. Der Niederschlag mit wenig Essigsäure ist schleimigflockig und sonst ähnlich dem aus weissen Bohnen. Ausbeute von 300 Grm. 10,8 Grm. = 3,6 p.C. Die Substanz löste sich nicht klar in Kali-Wasser. Mit kochender

Schwefelsäure gab sie eine klare braunrothe, auch nach dem Verdünnen mit Wasser klare (gelbe) Lösung.

Analyse.

1) 0,228 Grm. Substanz gaben 0,415 $ꞒΘ_2$ und 0,1365 $H_2Θ$ = 0,1132 Ꞓ und 0,0152 H.
2) 0,293 Grm. Substanz gaben durch Titriren 0,0423 N.
3) 0,172 Grm. Substanz gaben durch Titriren 0,0254 N.
4) 1,013 Grm. Substanz gaben 0,036 BaO,SO_3 = 0,0048 S.
5) 0,810 Grm. Subst. gaben 0,043 $2MgO,PO_5$ = 0,0275 PO_5.
6) 0,733 Grm. Substanz gaben 0,026 Asche.

Berechnung giebt:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	Mittel	Ber. auf asche- und PO_5-freie Substanz
Ꞓ . . .	49,65	—	—	—	—	—	49,65	51,47
H . . .	6,65	—	—	—	—	—	6,65	6,89
N . . .	—	14,43	14,76	—	—	—	14,59	15,12
Θ . . .	—	—	—	—	—	—	—	26,04
S . . .	—	—	—	0,47	—	—	0,47	0,48
Asche . .	—	—	—	—	—	3,54	3,54	—
mit PO_5 .	—	—	—	—	3,40	—	(3,40)	—
								100,00

E. Oelkuchen von Rübsen.

Werden gepulverte und mit Schwefelkohlenstoff oder Aether möglichst entfettete Rübkuchen mit kaltem Wasser behandelt, so erhält man eine schwach saure gelbe Flüssigkeit, aus welcher Essigsäure nur eine geringe Menge Substanz fällt; grösser ist die Menge des Niederschlags, der sehr feine Flocken bildet und gelblichgrau aussieht, wenn schwach alkalisches Wasser angewandt wird. Löst man ihn, nachdem man filtrirt hat, wieder in Kali-Wasser, worin er sich mit braungelber Farbe leicht auflöst, filtrirt klar und fällt aufs Neue, so bleibt zuletzt ein etwas voluminöser lockerer Körper von gelblichgrauer Farbe, von der Zusammensetzung:

		auf aschefreie Subst. ber.
Ꞓ . .	49,31	50,36
H . .	6,65	6,79
N . .	15,94	16,28
Θ . .	—	25,55
S . .	1,01	1,02
Asche .	2,09	—

Sowohl in seiner Zusammensetzung, als auch in verschiedenen seiner Eigenschaften unterscheidet sich der Körper vom Legumin. Fraglich ist aber, ob derselbe eine reine Materie darstellt. Bei Behandlung der entfetteten Rübkuchen mit reinem oder kalihaltigem Wasser, selbst in niederer Temperatur (5—6°), tritt schon nach wenigen Stunden der sehr scharfe Geruch nach Senföl hervor, nach 12—16 Stunden ist derselbe sehr stark und unangenehm. Demzufolge müssen selbst bei dieser Temperatur schon Umsetzungen stattfinden, bei welchen dieses Oel entsteht.

Ich muss mich jetzt mit der einfachen Mittheilung der Analyse einer aus stark nach Senföl riechenden Flüssigkeit gefällten Materie begnügen und hoffen, dass spätere Untersuchungen die Natur dieser Substanz näher feststellen.

Nach Mittheilung der Analysen von verschiedenen Leguminpräparaten, stelle ich diese in 2 Tabellen übersichtlich zusammen.

I. Zusammensetzung des Legumins einschliesslich der Asche und der Phosphorsäure.

	C	H	N	S	(PO_5)	Asche
A. *Erbsen.*						
Gelbe Felderbsen; 1) aus klar filtrirter Lösung	50,18	7,13	16,05	0,37	(2,45)	2,70
2) aus nicht filtrirter Lösung	50,42	6,88	16,00	0,39	(2,21)	1,93
3) in Kali gelöst	50,96	6,86	16,52	0,44	(1,59)	1,69
4) Schrot mit Spiritus ausgekocht, dann mit Kali-Wasser behandelt	50,33	6,84	16,55	—	—	1,70
Grüne Felderbsen	49,56	6,85	16,27	0,34	(3,10)	3,58
Graue Felderbsen	49,14	6,88	16,12	0,32	(3,14)	3,14
Gelbe Gartenerbsen	50,34	6,80	16,91	0,44	(1,65)	1,85
B. *Wicken.*						
Schwarze Wicken	49,79	6,88	16,40	0,38	(2,50)	2,65
Saubohnen; a) aus nicht filtrirter Lösung	50,31	7,02	16,65	0,39	(1,74)	2,40
b) in Kali gelöst und gefällt	50,53	6,93	16,91	0,38	(1,42)	1,44
Pferdebohnen; a) aus nicht filtrirter Lösung	50,33	6,89	16,12	0,41	(1,93)	1,82
b) aus klar filtrirter Lösung	50,81	6,57	16,43	0,31	(1,65)	2,11

	Θ	H	N	S	(PO_5)	Asche
C. *Linsen*	50,91	6,63	15,98	0,30	(3,10)	—
D. *Bohnen.*						
Weisse Gartenbohnen	49,65	6,79	13,90	0,41	(3,55)	3,57
Gelbe Gartenbohnen	49,65	6,65	14,59	0,47	(3,40)	3,54

II. Zusammensetzung, berechnet auf Asche und phosphorsäurefreie Substanz.

	C	H	N	Θ	S
A. *Erbsen.*					
Gelbe Felderbsen; 1) aus klar filtrirter Lösung	51,57	7,32	16,50	24,22	0,39
2) aus nicht filtrirter Lösung . .	51,55	7,03	16,36	24,66	0,40
3) in Kali gelöst	51,87	6,96	16,80	23,92	0,45
4) Schrot mit Spiritus ausgekocht, dann mit Kali-Wasser behandelt	51,20	6,96	16,83	(24,56) (0,45) 25,01	
Grüne Felderbsen	51,40	7,10	16,87	24,28	0,35
Graue Felderbsen	50,74	7,10	16,64	25,19	0,33
Gelbe Gartenerbsen	51,28	6,92	17,22	23,13	0,45
B. *Wicken.*					
Schwarze Wicken	51,14	7,06	16,87	24,53	0,40
Saubohnen (Buffbohnen);					
a) aus nicht filtrirter Lösung . .	51,55	7,19	17,06	23,80	0,40
b) in Kali wieder aufgelöst . .	51,25	7,03	17,16	24,16	0,40
Pferdebohnen; a) aus nicht filtrirter Lösung	51,32	7,02	16,43	24,80	0,42
b) aus klar filtrirter Lösung . .	51,90	6,71	16,78	24,29	0,32
C. *Linsen*	52,53	6,84	16,49	23,74	0,40
D. *Bohnen.*					
Weisse Gartenbohnen	51,48	7,04	14,40	26,66	0,42
Gelbe Gartenbohnen	51,47	6,89	15,12	26,04	0,48
E. *Rübsenkuchen*	50,36	6,79	16,28	25,55	1,02

Als Mittel der Analysen ergiebt sich für die Zusammensetzung des Legumins

1) aus Erbsen, Linsen, Wicken, Saubohnen etc.:

Θ	51,48
H	7,02
N	16,77
Θ	24,33
S	0,40

2) Aus Bohnen:

C	51,48
H	6,96
N	14,71
O	26,35
S	0,45

Ehe ich nun zu einer kurzen Besprechung dieser und der von Andern gefundenen Zusammensetzung des Legumins übergehe, halte ich für gut, einige Erörterungen

1) über den Gehalt des Legumins an Phosphorsäure

vorauszuschicken.

Die mitgetheilten Analysen sowohl, wie auch die von Norton *) und Völcker **) angestellten Phosphorsäurebestimmungen lassen keinen Zweifel, dass die aus den wässrigen Auflösungen der Samen der Leguminosen gefällte Materie beträchtliche Mengen Phosphorsäure enthält, welche *nicht* als *Bestandtheil noch beigemengter Mineralsalze*, sondern als in *Verbindung mit dem Legumin* angesehen werden muss.

Die von mir ausgeführten Aschebestimmungen (Verbrennen mit phosphorsaurem Kalk) haben meist nur wenig höhere Zahlen für den Gehalt an Asche ergeben, als die Bestimmungen der Phosphorsäure für diesen Körper. Um aber gewiss zu sein, dass andere Aschenbestandtheile in nur geringer Menge zugegen sind, stellte ich noch folgende Versuche an. 5 Grm. Erbsenlegumin wurden in einer Platinschale mit in der Hitze gesättigtem Barytwasser gekocht, eingedampft und der Rückstand verbrannt. Die fast weisse Asche löste ich in Salzsäure, fällte Baryt mit Schwefelsäure in der Hitze aus, übersättigte mit Ammon, das eine kaum bemerkbare Trübung bewirkte, hiernach mit Essigsäure, wobei sich eine sehr geringe Menge Eisenphosphat ausschied, und fügte nun Oxalsäure hinzu; diese fällte eine nur sehr geringe Menge Kalk; als sich derselbe abgesetzt hatte und die Flüssigkeit mit Ammon stark alkalisch gemacht wurde, entstand keine Trübung auch nach längerem Stehen, sofort aber ein *starker Niederschlag*, als

*) Jahresber. 1847 u. 1848, p. 843.

**) Chem. Centralbl. 1859, p. 176.

ich nun *Magnesiasalzlösung hinzusetzte.* Zur Prüfung auf einen Gehalt an Alkalien diente mir der phosphorsaure Kalk, welchen ich zu zahlreichen Aschenbestimmungen von Leguminpräparaten angewandt hatte; als ich denselben gelöst, durch Ammon dann wieder gefällt und mit kochendem Wasser sorgfältig ausgewaschen hatte, concentrirte ich Filtrat nebst Waschwässer durch Eindampfen, fällte dann etwas Kalk mit Oxalsäure aus und dampfte die vom Kalkniederschlage filtrirte Flüssigkeit zur Trockne. Der Rückstand bis zur Verflüchtigung der Ammonsalze geglüht, gab nur einige Milligramm Magnesia- und Kalisalz. Mit dem angewandten Kalksalz waren aber 14—15 Grm. Leguminsubstanz verbrannt worden.

Man kann nun über die Rolle, welche die Phosphorsäure in den Leguminsubstanzen spielt, verschiedener Ansicht sein. Einmal kann angenommen werden, dass die Säure einfach während des Actes der Fällung vom Legumin aus den gelösten Salzen gebunden und mit niedergeschlagen werde, dann aber auch, dass sie ursprünglich mit dem Legumin verbunden sei und einen wesentlichen oder integrirenden Bestandtheil desselben bilde. Zur Gewinnung von weiteren Anhaltspunkten für die Beurtheilung dieser Ansichten, bestimmte ich in der salzsauren Lösung verschiedener Leguminpräparate die Menge Phosphorsäure, welche nach Zusatz von Ammon und Magnesiasalz gefällt wurden. Die Substanzen lösen sich in grossem Ueberschuss von Salzsäure bald, nach 20—30 Minuten, vollständig oder mit Zurücklassung sehr geringer Mengen dunkler Flocken, die dann abfiltrirt werden müssen, auf. Der Niederschlag mit Magnesiasalz enthält wenig Kalk und Eisenoxyd; ich habe denselben indessen als $2MgO,PO_5$ in Rechnung gebracht, und mich begnügt, den beträchtlichen Gehalt an Phosphorsäure mit Molybdänsäure-Ammon qualitativ nachzuweisen.

1) *Legumin von gelben Felderbsen*, aus nicht filtrirter Lösung.

2 Grm. $1^1/_2$ Stunde mit Salzsäure gekocht gaben 0,015 Niederschlag = 0,0096 PO_5 = 0,48 p.C.

2) *Grüne Felderbsen.* Die Lösung in Salzsäure violettblau.

0,999 Grm. gaben 0,0125 Niederschlag. Derselbe wurde

wieder in Aether gelöst, gefällt und wog dann 0,012 Grm. Diess entspricht = 0,0077 PO_5 = 0,77 p.C.

3) *Pferdebohnen.* Lösung tief violettblau.

0,880 Grm. gaben 0,0085 Niederschlag = 0,0054 PO_5 = 0,61 p.C.

4) *Schwarze Wicken.* Lösung tief violettblau.

0,929 Grm. gaben 0,013 Niederschlag = 0,0083 PO_5 = 0,89 p.C.

5) *Saubohnen.* Lösung schwach violettblau.

1,055 Grm. gaben 0,008 Niederschlag = 0,0051 PO_5 = 0,48 p.C.

6) *Weisse Bohnen.* Lösung nicht blau, sondern gelbbraun.

0,906 Grm. gaben 0,007 Niederschlag = 0,0045 PO_5 = 0,49 p.C.

7) *Gelbe Bohnen.* Lösung violettroth. Die Salzsäure war nach stundenlangem Kochen grösstentheils verdampft.

0,948 Grm. 0,032 Niederschlag; derselbe wieder aufgelöst und gefällt betrug = 0,031 Grm. = 0,0198 PO_5 = 2,09 p.C.

Die Mengen der *nicht gefällten* PO_5 sind demnach folgende:

1) Gelbe Felderbsen .	2,21 — 0,48 = 1,73 p.C.
2) Grüne Felderbsen .	3,10 — 0,77 = 2,33 „
3) Pferdebohnen . . .	1,65 — 0,61 = 1,04 „
4) Schwarze Wicken .	3,16 — 0,89 = 2,27 „
5) Saubohnen	1,75 — 0,43 = 1,32 „
6) Weisse Bohnen . .	3,55 — 0,49 = 3,06 „
7) Gelbe Bohnen . . .	3,40 — 2,09 = 1,31 „

Die Bestimmungen zeigen, sollten sie auch sonst weiter keinen Werth haben, dass die Phosphorsäure nach dem Auflösen des Legumins und dessen theilweiser Zersetzung noch so innig gebunden bleibt, dass Magnesiasalz sie nicht fällt; erst nach längerem Kochen mit Salzsäure scheint sie in grösserer Menge und kocht man lange genug vielleicht vollständig gefällt zu werden. Die Gegenwart einer Substanz anzunehmen, welche die Ausscheidung des Magnesiaphosphats verhindert und dieses in Auflösung erhält, scheint mir nicht geboten. Die Ansicht, dass *das Legumin* eine eigenthümliche *phosphorsäurehaltige Proteïnverbindung* sei, möchte darum

wohl den Vorzug verdienen, vor der, die Phosphorsäure werde während der Ausscheidung aus der Lösung mitgefällt. Zur Begründung der letzteren kann allerdings angeführt werden, dass, wie Dumas und Cahours hervorheben, Legumin durch β-basische PO_5 gefällt wird; da sich aber die reine Substanz in Wasser in sehr geringer Menge nur auflöst, dagegen leicht in alkalischem Wasser, so hat die Fällbarkeit durch PO_5 aus der letzteren Lösung nicht mehr zu bedeuten, als die durch eine andere Säure, — Neutralisirung des Lösungsmittels.

Aus dem *Gehalt an Phosphorsäure* erklärt sich zur Genüge die *stets saure Reaction des Legumins*, die man auch durch Bindung von zur Fällung angewandter Säure zu erklären versucht hat.

Norton und Völcker leiteten die im Legumin gefundene Phosphorsäure von einem Gehalt desselben an Phosphor ab. Gründe und Beweise für eine solche Annahme liegen indess nicht vor. Aus dem Umstande, dass beim Verbrennen des Legumins im Gemenge mit basisch phosphorsaurem Kalk die Phosphorsäure meist in ihrer gesammten Menge von diesem zurückgehalten wird, möchte man vielmehr folgern dürfen, dass der Phosphor als Phosphorsäure vorhanden ist. Die Dussard'sche*) Methode zur Nachweisung geringer Mengen Phosphor oder phosphoriger Säure habe ich für die salzsaure Lösung des Legumins ohne Erfolg angewandt**).

Norton fand im Erbsenlegumin 2,31 und 1,66 P, Völcker 1,38 — 1,88 — 2,18 — 1,52 — 1,78 P, welche Mengen theilweise so grossen Quantitäten PO_5 entsprechen, wie ich in

---

*) Fresenius, Zeitschr. f. analyt. Chem. 1, 129.

**) In einem dem Zweck entsprechender Weise zusammengestellten Apparat, wurde aus reinem Zink Wasserstoff entwickelt, dieser durch ein mit Kalistücken gefülltes Rohr geleitet und an der von einer Platin-Löthrohrspitze gebildeten Ausströmungsspitze angezündet. Nach Zusatz der salzsauren Lösung von Erbsen- und Pferdebohnenlegumin brannte die Flamme fortdauernd wie reiner Wasserstoff. Als ich darauf einige Köpfchen von Streichzündhölzchen in die Flasche brachte, trat sehr bald im Innern der Flamme ein schön grün gefärbter Flammenkegel auf. Hiernach enthält die Leguminlösung nur PO_5, oder der P ist noch so gebunden, dass er nicht verdampfen kann, was nicht recht wahrscheinlich ist.

keinem der von mir dargestellten Körper gefunden habe. Ich glaube hierbei auf den Umstand hinweisen zu müssen, dass, wägt man den aus der Lösung des Schmelzproductes direct erhaltenen Niederschlag, die Menge der Säuren stets zu hoch gefunden wird; der Niederschlag muss wieder gelöst und nochmals gefällt werden. Es wog z. B. der Niederschlag aus der Schmelze von grauen Erbsen 0,042 Grm.; nach dem Wiederauflösen und Fällen 0,036 Grm., aus Garten-Erbsen: 0,0225, nach der 2. Fällung 0,017; aus grünen Erbsen: 0,0545, nach der 2. Fällung 0,039 Grm. Es wäre daher wohl möglich, dass die Bestimmungen von Norton und Völcker etwas zu hoch ausgefallen sind.

2) Bei Vergleichung der gefundenen Zusammensetzung des Legumins,

wenn man die auf Asche und phosphorsäurefreie Substanz berechneten Zahlen zu Grunde legt (p. 208), mit den Resultaten der Untersuchungen von Rüling und Norton, muss erwogen werden, dass Rüling zwar die Asche, wie es scheint einfach durch Verbrennung, aber nicht die Phosphorsäure bestimmt hat. Die Aschebestimmung nach dem gewöhnlichen Verfahren giebt aber nur einen Theil der vorhandenen Säure, ein grosser Theil derselben verflüchtigt sich; da nun die Menge derselben nicht ermittelt ist, so lassen sich die Analysen von Rüling nicht auf PO_5 freie Substanz berechnen. Die Analysen von Norton sind ebenfalls nicht genau zu berechnen, da die PO_5-Bestimmungen, wie kaum zu zweifeln ist, zu hoch ausgefallen sind. Wäre es möglich, die Berechnungen auszuführen, so würde sich eine Zusammensetzung für Legumin ergeben, die von dem Mittel meiner Analysen kaum abweicht, was folgende Vergleichung zeigt:

	Mittel meiner Analysen	Rüling Legumin aus Erbsen		Norton Erbsen-Legumin	
C	51,48	50,68	50,51	50,72	50,57
H	7,02	6,74	6,93	6,56	6,90
N	16,77	16,50	16,58	15,77	16,84
O	24,33	—	—	23,87	23,70
S	0,40	0,48	0,46	0,77	0,33
		(Asche 0,60 p.C.)		(P 2,31) (Asche 0,77 p.C.)	(P 1,66) (Asche 1,23 p.C.)

Legumin aus Bohnen:

		Rüling	Rochleder	
C	51,48	51,14	50,8	52,6
H	6,96	7,04	6,5	7,0
N	14,71		14,0	14,8
O	26,35	nicht bestimmt	—	—
S	0,45		—	—
		(Asche 0,5 p.C.)		

Die Zusammensetzung nach den Untersuchungen von Dumas und Cahours:

	Erbsen-	Bohnen-	Linsen-Legumin
C	50,53	50,69	50,46
H	6,91	6,81	6,65
N	18,15	17,58	18,19
O	24,41	24,92	24,70

bleibt nach wie vor räthselhaft. Man könnte annehmen, dass die Niederschläge, die von mir, von Rüling und Norton erhalten wurden, nicht genügend ausgewaschen wären und noch grössere Mengen fremder Körper enthalten hätten, ich habe aber, wenn auch nicht mit viel Wasser, so doch mit sehr viel schwachem Weingeist ausgewaschen, überhaupt auf die Darstellung in möglichst reinem Zustande viel Sorgfalt verwendet. Man weiss aber auch nicht, welche Körper man als Verunreinigung vermuthen sollte, da weder eine Beimischung von Kohlehydraten noch von Eiweiss die Differenzen zu erklären vermag; die Gegenwart kohlenstoffreicher organischer Säuren kann nicht wohl angenommen werden, sie würden sich selbst durch grosse Mengen Wasser schwerlich wegwaschen lassen. Da aber nach Dumas und Cahours das Legumin in kaltem Wasser in grosser Menge löslich sein soll (?), so würde beim Waschen mit viel Wasser wohl kaum etwas Substanz übrig bleiben können.

Grössere Wahrscheinlichkeit hätte wohl die Annahme, dass es Erbsen- und Bohnensorten giebt, die eine Substanz, reicher an Stickstoff als Legumin, enthalten, oder dass eine solche unter gewissen Culturverhältnissen namentlich in wärmerem Klima in den Hülsenfrüchten erzeugt werde. Bis jetzt habe ich vergeblich nach einer solchen Erbsensorte gesucht; ich hoffe aber durch weitere Versuche über diesen Punkt Aufschluss zu erhalten.

3) Eigenschaften und Reactionen des Legumins.

Es sollen nur einige derselben hier besonders hervorgehoben werden.

1) Die aus einer Lösung gefällte frische und nach der Reinigung getrocknete Substanz löst sich in kaltem und warmem Wasser nur in sehr unbedeutender Menge auf; mit Wasser gekocht ist sie unlöslich in Alkalien und Säuren.

2) Im frischen wie getrockneten Zustande löst es sich äusserst leicht, getrocknet nur langsamer in sehr verdünnten alkalischen Flüssigkeiten, in beträchtlicher Menge jedoch trübe auch in Lösungen, die basisch phosphorsaure Alkalien enthalten. Es genügt, gepulvertes trockenes Legumin mit Wasser, dem einige Milligramm Kalihydrat zugesetzt sind, sehr kurze Zeit stark zu schütteln, um in der erhaltenen Flüssigkeit, wenn sie filtrirt ist, durch Essigsäure einen beträchtlichen Niederschlag zu erzeugen. Die Lösung in alkalischem Wasser ist meist schwach gelb oder wie bei Wicken und Linsen auch röthlich gefärbt.

3) Auch in Essigsäure löst sich, wie Dumas und Cahours schon angeben, Legumin ziemlich leicht auf, wenn sie in grösserer Menge und nicht zu stark verdünnt angewendet wird (s. p. 196).

4) Concentrirte oder mit einem gleichen Volumen Wasser verdünnte Schwefelsäure löst reines Legumin beim Kochen leicht auf zu einer klaren, *dunkelbraunen* oder *dunkelrothbraunen*, auch nach dem Verdünnen mit Wasser klaren gelb- oder röthlichbraunen Flüssigkeit. Gliadin, Mucedin und Gluten-Fibrin lösen sich hierbei farblos oder mit schwach röthlicher Färbung.

5) Beim Kochen mit Schwefelsäure entsteht aus Legumin ausser Tyrosin und Leucin eine stickstoffhaltige Säure, die *Leguminsäure*, aber *keine* Glutaminsäure.

6) Beim Erhitzen schmilzt es erst und bläht sich dann stark auf, wenn die Temperatur ziemlich hoch gesteigert wird.

4) Ueber das Verhältniss des Gluten-Caseïns zum Legumin.

Die im Weizenkleber und im Roggensamen enthaltene leguminähnliche Substanz, die wir Gluten-Caseïn genannt,

kann nach Folgendem *nicht* als *identisch mit Legumin* angesehen werden.

1) Gluten-Caseïn giebt beim Kochen mit Schwefelsäure neben anderen bekannten Producten auch Glutaminsäure.

2) Dasselbe löst sich leichter noch als Legumin in Essigsäure.

3) Der Gehalt desselben an Schwefel ist erheblich grösser; es enthalten *)

	Glutencaseïn	Legumin
des Weizens . .	0,8 p.C.	0,40 p.C.
des Roggens . .	1,04 „	— „

Schwefel.

4) Die Lösungen des Gluten-Caseïns in alkalihaltigem Wasser sind stets braungelb gefärbt.

Man kann hiernach beide Körper nur als ähnlich oder sich nahe verwandt bezeichnen und wird in Folge dessen vielleicht genöthigt sein, den Namen *Pflanzen-Caseïn* gewissermassen als Gattungsnamen anzuwenden, als dessen Arten dann Legumin und Gluten-Caseïn anzusehen wären.

Ich halte den aus Rübkuchen dargestellten Körper (p. 206) für identisch mit dem Gluten-Caseïn **) und vermuthe, dass dasselbe bei dem Avenin Johnston's und dem sogenannten Hordeïn der Fall sei.

---

*) Dies. Journ. **99**, 444.

**) Gluten-Caseïn enthält

	aus Weizen,	Roggen,	Rübkuchen.
C	51,0	51,23	50,36
H	6,7	6,70	6,79
N	16,1	15,96	16,28
O	25,4	25,07	25,55
S	0,8	1,04	1,02

(Schluss folgt.)

XXII.

Ueber einige Gerbsäuren.

(Im Auszuge aus den Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium in Innsbruck. Sitzungsber. d. Wien. Akad. d. Wissensch. April 1867.)

Chinagerbsäure.

Von

O. Rembold.

Die Chinagerbsäure, nach dem von R. Schwarz*) angegebenen Verfahren bereitet, zerfällt in wässeriger Lösung mit verdünnter Schwefelsäure gekocht in *Zucker* und *Chinaroth.* Das letztere, welches sich als braunrothes Pulver abgeschieden hatte, wurde abfiltrirt, das Filtrat mit Barytwasser von der Schwefelsäure befreit, dann mit basisch-essigsaurem Blei ausgefällt, die abfiltrirte Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff entbleit und eingedampft. Aus der concentrirten Flüssigkeit fiel nun auf Zusatz von Alkohol eine Baryumverbindung des Zuckers als flockiger Niederschlag heraus, die mit Alkohol gewaschen, zwischen Papier abgedrückt und auf Porcellan getrocknet, zu gummiartiger Masse wurde, die sich zu einem weissen Pulver zerreiben liess.

Nach dem Trocknen bei 60° gab die Analyse Zahlen, welche sich der nachstehenden Formel nähern:

$\Theta_6H_{11}Ba\Theta_6 . H_2\Theta$		Gef.
C	27,1	28,2
H	4,9	5,0
Ba	25,8	24,6

Der aus der Baryumverbindung durch verdünnte Schwefelsäure abgeschiedene Zucker erschien als gelblicher Syrup von Caramelgeruch, der sich in der Wärme dunkler färbte, und die Reactionen des Traubenzuckers zeigt. Seine Menge war nicht unbeträchtlich.

Für das *Chinaroth* hat Schwarz verschiedene Zahlen gefunden:

*) Dies. Journ. **56**, 77.

	a.	b.
C	55,4	53,6
H	5,7	5,4

a) durch freiwillige Zersetzung der Chinagerbsäure an der Luft,

b) durch Fällen des ammoniakalischen Auszugs der Rinde mit Salzsäure, Kochen der Fällung mit Kalkmilch, Ausziehen des Rückstandes mit Salzsäure, Wiederlösen in Ammoniak und Fällen mit Salzsäure.

Beide Präparate bei 100° getrocknet.

Das von mir durch Zersetzen der Chinagerbsäure mit Schwefelsäure erhaltene Product, gereinigt durch Lösen in Ammoniak und Fällen mit Salzsäure, gab bei 130—135° getrocknet, bis das Gewicht constant blieb:

	In 100 Th.	
C	57,4	57,6
H	3,9	3,9

Die Lösung des Chinaroth in sehr verdünntem Ammoniak wird von Chlorbaryum und Chlorcalcium gefällt.

Die Niederschläge sind sehr feinflockig, dunkel rothbraun und schwer auszuwaschen.

Noch feucht vom Filter genommen und auf Porcellan ausgetrocknet, gaben sie schwarzbraune, zu rothem Pulver zerreibliche Stücke.

Will man das Chinaroth und die bei 135° getrockneten Verbindungen unter einen empirischen Ausdruck bringen, so lässt sich aus der Analyse berechnen:

	$\Theta_{28}H_{22}\Theta_{14}$	Gef.		$\Theta_{28}H_{20}\Theta a\Theta_{14}$	Gef.
C	57,7	57,5	C	54,2	53,6
H	3,8	3,9	H	3,2	3,6
			Ca	6,4	6,0

	$\Theta_{28}H_{20}Ba\Theta_{14}$	Gef.
C	46,8	46,5
H	2,8	2,9
Ba	19,1	19,2

Um noch einen Anhaltspunkt für die Beurtheilung der Natur des Chinaroth zu erhalten, wurde es mit schmelzendem Kalihydrat (1 : 4) oxydirt.

Neben einer gewissen Menge eines braunen humusartigen Products wurde vornehmlich *Protocatechusäure* erhalten.

An dem stechenden Geruch der beim Absättigen der Schmelze mit verdünnter Schwefelsäure auftrat, liess sich auch etwas Essigsäure erkennen.

Die Protocatechusäure war mit Aether ausgezogen, mit Kohle gereinigt, und hat ergeben (bei 100° getrocknet):

0,2634 Grm. Substanz gaben 0,5221 Grm. Kohlensäure und 0,0976 Grm. Wasser.

	$C_7H_6O_4$	Gef.
C	54,5	54,1
H	3,9	4,1

Eine neue Formel für die Chinagerbsäure aufzustellen, möchte verfrüht sein, da, wie aus einem Vergleich meiner Zahlen mit denen von Schwarz hervorgeht, das Chinaroth von wechselnder Zusammensetzung sein kann, die nicht durch einen blossen Unterschied im Wassergehalt erklärbar ist. Das Chinaroth von Schwarz ist auf denselben Kohlengehalt wie das meinige berechnet, wasserstoffreicher.

	$C_{28}H_{22}O_{14}$	Rembold	$C_{28}H_{34}O_{15}$	Schwarz (a)
C	57,7	57,5	55,1	55,4
H	3,8	3,9	5,5	5,7

	$C_{28}H_{32}O_{16}$	Schwarz (b)
C	53,8	53,6
H	5,1	5,4

Vorerst sollte nur gezeigt werden, dass die Chinagerbsäure in die Gruppe der zuckerliefernden Verbindungen gehört *).

Ratanhiagerbsäure.

Von

A. Grabowski.

Die Ratanhiawurzel und das daraus bereitete Extract enthält eine Gerbsäure, über welche Wittstein einige Mit-

---

*) Die Chinovagerbsäure lässt sich nach dem bei der Chinagerbsäure beschriebenen Verfahren gleichfalls in *Zucker* und *Chinovaroth* spalten.

Die Menge des Chinovaroth die zu Gebote stand, reichte indess eben nur hin, sich zu vergewissern, dass es mit Kalihydrat oxydirt eine Säure liefert, die ihren Eigenschaften nach unzweifelhaft *Protocatechusäure* ist.

theilungen gemacht hat*). Aether zieht sie zugleich mit dem Wachs aus, von dem sie durch Behandeln mit Weingeist befreit wird.

Sie ist roth, löst sich in Wasser trübe auf, reducirt weinsaures Kupferoxydkali, giebt mit Eisenchlorid eine dunkelgrüne Färbung und mit Bleizuckerlösung einen Niederschlag für den Wittstein $C_{54}H_{24}O_{21} + 2PbO$ berechnet.

Vermittelst desselben kann sie gereinigt und von dem Ratanhin**) abgetrennt werden.

Durch Erhitzen ihrer Lösung mit verdünnter Schwefelsäure erhielt Wittstein ein rothes amorphes Harz (*Ratanhiaroth*) in welchem er $C_{70,7}H_{5,7}O_{23,6}$ fand.

Daneben entsteht ein zuckerartiger Körper.

Die Ratanhiagerbsäure gehört also gleichfalls in die Gruppe der zuckerbildenden Substanzen.

Ich habe zerriebenes Ratanhiaextract mit Wasser ausgekocht, die Lösung klar filtrirt, mit Bleizucker gefällt, den Niederschlag zersetzt, und die erhaltene Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure gekocht. Hierbei schied sich ein rothbraunes amorphes Pulver aus, welches sich in verdünntem Ammoniak völlig löste und durch Fällen mit Salzsäure gereinigt werden konnte. Ich erhielt für diesen Körper andere Zahlen als Wittstein für sein Ratanhiaroth. Die aus derselben sich berechnende Formel $\Theta_{26}H_{22}\Theta_{11}$ ist dieselbe, welche Rochleder für ein rothes Zersetzungsproduct des Kastaniengerbstoffs aufgestellt hat***).

Dieses letztere giebt mit Aetzkali in der Hitze behandelt *Protocatechusäure* und *Phloroglucin*, und ganz dasselbe Verhalten fand ich auch bei dem Ratanhiaroth.

Die Eigenschaften des Phloroglucins lassen eine Verwechslung nicht zu; die Protocatechusäure habe ich analysirt und gefunden

	$\Theta_7H_6\Theta_4$	Gef.
C	54,5	54,7
H	3,9	4,0

*) Gmelin's Handbuch 7, 943.

**) Chem. Centralbl. 1865, S. 1158.

***) Dies. Journ. 100, 346.

Der von dem Ratanhiaroth getrennte Zucker, gereinigt wie bei der Chinagerbsäure angegeben ist, erschien als süsslicher Syrup, der nach monatlangem Stehen Ansätze einer Krystallisation zeigte.

Das gewöhnliche Ratanhiaextract giebt mit Aetzkali geschmolzen Protocatechusäure und Phloroglucin besonders reichlich. Es verhält sich in diesem Betracht wie das Catechu und das Kino.

Filixgerbsäure.

Von

G. Malin.

Ein Decoct der Farnwurzel ist trübe und lässt sich schwer klar filtriren. Es giebt an Aether eine kleine Menge eines braunen, schmierigen Harzes ab. Fällt man nach dieser Behandlung die Flüssigkeit mit Bleizucker, so entsteht ein bräunlich grauer, nicht sehr reichlicher Niederschlag (A).

Er wurde gut ausgewaschen und unter warmen Wasser mit Schwefelwasserstoff zersetzt.

Die vom Schwefelblei abgelaufene Flüssigkeit giebt, gelinde verdunstet, einen amorphen bräunlichen extractartigen Rückstand, den man nach der, bisher noch geltenden Betrachtungsweise als eine *Filixgerbsäure* bezeichnen müsste.

Man kann diese durch partielle Fällung ihrer Lösung mit Bleizucker, Entfernen der ersten gefärbteren Partie des Niederschlags und Zersetzen des lichteren Theils derselben in der vorigen Weise reinigen; sie hat dann grosse Aehnlichkeit mit der Chinagerbsäure.

Sie ist hygroskopisch, giebt eine etwas trübe Lösung, wird von starkem Alkohol wenig, von gewöhnlichem Weingeist ziemlich reichlich aufgenommen, giebt mit Eisenchlorid eine olivengrüne, auf Zusatz von Soda violettroth werdende Färbung, reducirt alkalische Kupferoxydlösung, und wird von Leimlösung gefällt.

Mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, scheiden sich bald dunkelziegelrothe Flocken eines Zersetzungsproducts aus, welches dem Chinaroth der Chinagerbsäure entspricht (Filixroth).

In der davon getrennten Flüssigkeit ist Zucker enthalten, den man gewinnt, wenn man sie mit basisch-essigsaurem Bleioxyd ausfällt, in das Filtrat Schwefelwasserstoff leitet, vom Schwefelblei trennt und eindampft.

Er wurde als honiggelber süsslicher syrupartiger Rückstand erhalten.

Zur Analyse diente eine bei 70° getrocknete Substanz. Die hinterbleibende kleine Menge Asche wurde abgezogen. Sie gab

	$C_6H_{12}O_6$	
C	39,9	40,0
H	6,7	7,0

Filixroth. Das Rohproduct löste sich zum kleineren Theil in kochendem Weingeist mit braunrother Farbe, und nach dem Verdunsten hinterblieb es als fast schwarze, glänzende, spröde Masse.

Der in Weingeist nicht gelöste Theil war löslich in verdünntem Ammoniak, und daraus durch Salzsäure fällbar. Nach dieser Behandlung gut ausgewaschen, bei 130° getrocknet und analysirt wurde erhalten:

0,2914 Grm. Substanz gaben 0,6451 Grm. Kohlensäure und 0,100 Grm. Wasser.

Diess entspricht

C 60,3 p.C.
H 3,8 „

In der vom Bleiniederschlage A abgelaufenen Flüssigkeit ist noch eine Quantität von Filixgerbsäure gelöst, die durch Fällen mit basisch-essigsaurem Blei gewonnen werden kann.

Sie entging der Fällung durch den Bleizucker, weil zugleich Essigsäure frei wurde, in welcher die Bleiverbindung sehr löslich ist.

Behandelt man den Niederschlag B so wie A, so erhält man ganz ähnliche Resultate.

Die vom Schwefelblei ablaufende Flüssigkeit war etwas trübe und setzte beim Stehen einen geringen graubraunen flockigen Absatz ab.

Mit Schwefelsäure gekocht fiel Filixroth heraus, welches nach dem Waschen und Trocknen in Alkohol ganz löslich

war. Aus dieser Lösung durch Wasser gefällt gab es bei 130° getrocknet und analysirt dieselben Zahlen, welche für die Gehalte der Bestandtheile des vorigen gefunden worden waren.

0,2845 Grm. Substanz gaben 0,6284 Grm. Kohlensäure und 0,097 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

C	60,3
H	3,8

Das Filixroth aus A sowohl wie das aus B gab, der Oxydation mit schmelzendem Kalihydrat unterworfen, *Protocatechusäure* und *Phloroglucin*. Trennung und Reinigung der beiden Körper wurden in der oft beschriebenen Weise ausgeführt.

Das vollkommene Zutreffen aller charakteristischen Reactionen überhob die analytischen Bestimmungen.

Das empirische Verhältniss der Bestandtheile des Filixroth wäre ausdrückbar durch die Formel $C_{26}H_{18}O_{12}$.

	$C_{26}H_{18}O_{12}$		
C	59,9	60,3	60,3
H	3,4	3,8	3,8

Als „Gerbsäuren aus *Aspidium filix mas*“ hat Luck (Chem. Centralbl. 1851, 657 u. 676) zwei Substanzen beschrieben, die er *Tannaspidsäure* und *Pteritannsäure* nannte.

Nach der von ihm befolgten Darstellungsmethode ist es sehr wahrscheinlich, dass die Tannaspidsäure vornehmlich aus Filixroth besteht.

„Wird grob gepulverte Farnkrautwurzel mit Weingeist von 75—80 p.C. ausgekocht, so giebt das Decoct auf Zusatz von Wasser, etwas Salzsäure und Glaubersalzpulver einen Niederschlag, der Tannaspidsäure und Pteritannsäure enthält. Dieser wird gesammelt, mit Glaubersalzlösung gewaschen, gepresst, wieder mit Wasser angerieben, und mit salzsäurehaltigem Wasser bei 60—80° eine halbe Stunde digerirt, wodurch Ammoniak und andere Basen entfernt werden. Der Rückstand mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und mit weingeistfreiem Aether erschöpft, giebt an diesen Pteritannsäure ab, Man filtrirt, erwärmt den Rückstand mit starkem Weingeist.

versetzt mit einigen Tropfen Bleizuckerlösung, dann mit Hydrothion (wodurch die Flüssigkeit filtrirbar wird) filtrirt und verdunstet das Filtrat im Wasserstoffstrome, zuletzt im Vacuum über Vitriolöl. Die so erhaltene Tannaspidsäure ist rein, wenn sie sich durchaus nicht in Wasser und Aether, völlig in Weingeist löst.

Eigenschaften. Schwarzbraune amorphe glänzende Masse, zu spaniolfarbigem Pulver zerreiblich. Geruchlos, schmeckt schwach zusammenziehend, reagirt schwach sauer. Im Vacuo getrocknete Substanz gab:

C 60,3
H 5,7 (Gmelin's Handbuch 7, 916)."

Die Pteritannsäure ist beschrieben als schwarzbraune, amorphe, glänzende, zu rehfarbigem elektrischen Pulver zerreibliche Masse, C 64,4, H 6,9 enthaltend.

Die Bereitungsweise dieser Substanz schliesst eine Beimengung der, gleichfalls von Luck aufgefundenen Filixsäure *) nicht nur nicht aus, sondern macht sie sogar wahrscheinlich.

Filixsäure.

Von

A. Grabowski.

E. Luck hat unter diesem Namen eine Substanz beschrieben, die durch Verdunsten des ätherischen Auszugs der Wurzel von *Aspidium filix mas* gewonnen wird **).

Malin stellte, nachdem er die Wurzel zum Behufe der Gewinnung der darin enthaltenen Gerbsäure mit Wasser erschöpft hatte, nach Luck's Vorschrift eine kleine Quantität Filixsäure dar, die jedoch nur zu einigen Vorversuchen ausreichte. Ich übernahm die Fortsetzung dieser Versuche nachdem Malin an deren Ausführung verhindert wurde, und habe mich dazu eines Materials bedient, welches von H. Trommsdorff in Erfurt bezogen war. Er hatte die Gefälligkeit, seine Methode der Darstellung mitzutheilen:

---

*) Siehe die folgende Untersuchung.

**) Ann. d. Chem. 54, 119; Jahrb. pr. Pharm. 22, 149; Gmelin's Handb., fortg. v. K. Kraut 7, 1063.

„Aus dem officinellen *Extract. filicis* scheidet sich nach längerem Stehen ein, aus feinen Krystallen bestehender Bodensatz ab, welcher zunächst mit kleinen Mengen Aether, dann mit Aetherweingeist gewaschen wird, bis sich dieselben nicht merklich mehr färben. Den Rückstand löse ich mit Hilfe von etwas kohlensaurem Kali in schwachem Weingeist auf, entfärbe die Lösung nöthigenfalls mit etwas Thierkohle, und präcipitire die stark verdünnte Lösung mit verdünnter Essigsäure, wodurch sich die Filixsäure als voluminöser, fast weisser Niederschlag ausscheidet, der auf einem leinenen Tuche gesammelt, gewaschen, gepresst und getrocknet wird."

Zur Analyse wurde ein Theil des Trommsdorff'schen Präparats nochmals aus Aether umkrystallisirt und bei 100° getrocknet.

Die erhaltenen Zahlen zeigten eine ziemliche Uebereinstimmung mit denen von Luck.

0,2467 Grm. Substanz gaben 0,5785 Grm. Kohlensäure und 0,1399 Grm. Wasser.

	In 100 Th.	Luck fand
C	64,0	63,57 bis 64,78
H	6,3	6,47 „ 6,30 *)

Die Beschreibung, welche Luck von dem Verhalten der Filixsäure gegen Reagentien giebt, ist genau.

Besser aber als die Verbindungen des Körpers mit Metallen eignen sich zur Feststellung seiner Formel die Zersetzungsproducte, die er liefert, wenn man ihn mit Aetzkali erhitzt.

Trägt man 1 Th. Filixsäure in eine Lösung von 4 Th. Aetzkali in wenig Wasser ein, und erhitzt in einer Silberschale bis zum beginnenden Schmelzen, so wird die Masse rothbraun, und eine herausgenommene, in Wasser gelöste, mit Salzsäure abgesättigte Probe giebt nur noch eine ganz geringe flockige Ausscheidung.

Löst man dann das Ganze in Wasser und übersättigt es mit verdünnter Schwefelsäure, so nimmt man sofort einen starken Geruch nach Buttersäure wahr.

*) Vergl. Gmelin, l. c.

Von der filtrirten sauren Flüssigkeit wurde nun etwa ein Drittel abdestillirt.

Das Destillat war stark sauer, wurde mit Ammoniak gesättigt und durch Eindampfen concentrirt. Auf einen Zusatz von salpetersaurem Silber fiel dann sofort eine grosse Menge eines farblosen krystallinischen Niederschlags heraus, der abgespült, gepresst und getrocknet bei der Analyse die Zahlen des *buttersauren Silbers* gab.

	$C_4H_7AgO_2$	Gef.
C	24,6	24,0
H	3,6	3,6
Ag	55,4	55,6

Die Flüssigkeit von der die Buttersäure abdestillirt war, wurde mit Aether einige Male ausgezogen; der ätherische Auszug hinterliess einen krystallisirbaren Rückstand. Die wässerige Lösung desselben war dunkelgelb, etwas trübe, und liess auf Zusatz von essigsaurem Blei eine kleine Menge einer harzigen Verunreinigung fallen.

Davon wurde abfiltrirt, die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff entbleit und zum Krystallisiren gebracht.

Das zweite Zersetzungsproduct erschien sehr bald in den leicht erkennbaren Formen, und mit dem, im hiesigen Laboratorium so oft beobachteten Eigenschaften des *Phloroglucin.*

Jeden Zweifel über die Identität hob die Analyse. Sie gab

	$C_6H_6O_3$	
C	57,1	57,0
H	4,8	5,0

	Ber.	Gef.
$C_6H_6O_3$	—	—
H_2O	22,2	22,3

Nach dem angegebenen Verfahren, die Filixsäure mit Kalihydrat stark, bis zum Schmelzen zu erhitzen, wurde, ausser einer kleinen Menge harziger Nebenproducte, kein weiteres, wesentliches Zersetzungsproduct erhalten.

Die Flüssigkeit, aus der das Phloroglucin mit Aether ausgezogen war, wurde noch eingedampft, und der Salzrückstand mit Alkohol behandelt.

Der Auszug hinterliess aber beim Verdampfen nur eine

unbedeutende Quantität eines braunen, schmierigen Rückstandes.

Dampft man die Lösung der Filixsäure in der starken Kalilauge aber nur so weit ab, dass sie breiig wird, löst dann, sättigt mit Schwefelsäure ab, und behandelt wie früher mit Aether, so findet man in dem ätherischen Auszuge neben Phloroglucin, dessen Menge in diesem Falle kleiner ist, eine andere krystallisirte Substanz, die sich durch ihre Schwerlöslichkeit schon von Phloroglucin wesentlich unterscheidet, und dadurch leicht von diesem, welches in der Flüssigkeit bleibt, während die erstere schnell anschiesst, getrennt werden kann.

Die Menge dieses Körpers reichte nur zu einer Analyse hin, allein diese schon gestattet einen Schluss auf seine Zusammensetzung.

0,263 Grm. Substanz (bei 100° getrocknet) gaben 0,589 Grm. Kohlensäure und 0,150 Grm. Wasser.

Daraus lässt sich berechnen:

	$C_{10}H_{12}O_4$	
C	61,2	61,1
H	6,1	6,4

Offenbar ist dieser Körper ein intermediäres Zersetzungsproduct, und würde beim höheren Erhitzen mit Kalihydrat wieder in Phloroglucin und Buttersäure zerfallen sein.

$$C_{10}H_{12}O_4 + H_2O = C_4H_8O_2 + C_6H_6O_3.$$

Er ist also *Monobutyrylphloroglucin* $= C_6H_5(C_4H_7O)O_3$, während die Filixsäure selbst als *Dibutyrylphloroglucin* aufgefasst werden könnte, deren Spaltung die Gleichung ausdrückt:

$$\underbrace{C_{14}H_{18}O_5}_{\text{Filixsäure}} + 2H_2O = \underbrace{2C_4H_8O_2}_{\text{Buttersäure}} + \underbrace{C_6H_6O_3}_{\text{Phloroglucin}}.$$

Die gefundenen Zahlen entsprechen der Formel $C_{14}H_{18}O_5$ nicht sehr genau, allein es scheint, dass diese Abweichung in der Schwierigkeit ihren Grund hat, die Präparate absolut frei von Spuren verunreinigender Nebenbestandtheile herzustellen.

	$C_{14}H_{18}O_5$ Filixsäure	Luck			Grabowski
C	63,2	63,6	65,0	64,8	63,9
H	6,7	6,5	6,8	6,5	6,3

$C_{14}H_7PbO_5$

Filixsaures Blei		Gef.
C	45,5	43,1
H	4,6	4,5
PbO	30,3	30,7 *)

$C_{14}H_{17}ClO_5$

Monochlorfilixsäure		Gef.
C	55,9	54,7
H	5,6	5,3
Cl	11,8	12,2

$C_{14}H_{15}Cl_3O_5$

Trichlorfilixsäure		Gef.
C	45,5	43,8
H	4,0	3,6
Cl	28,8	29,8

Das Bleisalz ist ein amorpher Niederschlag, der nach Luck's Angabe bei 100° dunkel wird und Sauerstoff aufnimmt. Die geringe Uebereinstimmung der Analysen mit der Rechnung ist daher leicht erklärlich. — Die Chlorfilixsäuren sind harzartige amorphe Substanzen.

Bezüglich der inneren Constitution der Filixsäure sind, scheint es, nur zwei Fälle möglich:

I. Das Butyryl substituirt den Wasserstoff des Radicals,
II. es ersetzt den des Typus.

Ist das Radical des Phloroglucins $C_6\ddot{H}_3$, so hat man

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_3\\H_3\end{matrix}\right\}O_3}_{\text{Phloroglucin}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}C_6(HR_2)\\H_3\end{matrix}\right\}O_3}_{\text{Derivat nach I}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_3\\HR_2\end{matrix}\right\}O_3}_{\text{Derivat nach II,}}$$

worin $R = C_4H_7O$.

Hlasiwetz und Pfaundler haben ein Acetyl- und ein Benzoylphloroglucin beschrieben, Verbindungen, die nach der ersten Formel zusammengesetzt sind.

Wäre die Filixsäure von derselben Art, so müsste sie auf demselben Wege leicht synthetisch darstellbar sein.

Es wurde der Versuch gemacht, Butyrylchlorid auf Phloroglucin einwirken zu lassen, allein das Product war von anderen Eigenschaften.

Das Phloroglucin wurde beim Erwärmen mit dem Chlorid unter Entwicklung von Salzsäure allmählich gelöst, und es hinterblieb, nachdem auf dem Wasserbade die letzten Reste

*) Mittelzahlen der Analysen von Luck nach Gmelin's Handbuch. Die Originalabhandlung in dem Jahrbuche der Pharmacie, wo die einzelnen Analysen niedergelegt sind, war mir nicht zugänglich.

derselben und der Ueberschuss des Chlorids verjagt war, eine ölige, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether leicht lösliche Substanz, etwas nach Buttersäure riechend, die erst nach wochenlangem Stehen Ansätze einer Krystallisation zeigte, bis endlich der grösste Theil nadelförmig krystallisirt war.

Diese äussere Beschaffenheit, sowie die Unlöslichkeit der Verbindung in Alkalien unterscheidet sie wesentlich von der Filixsäure.

Die Filixsäure scheint darum nach der Formel II constituirt zu sein, und den zusammengesetzten Aethern zu entsprechen.

Gerbsäure der Granatwurzelrinde.

Von

O. Rembold.

Mit einem wässerigen Decoct der Granatwurzelrinde wurde das Verfahren befolgt, welches man zur Darstellung der Gerbsäuren anzuwenden pflegt: es wurde partiell mit Bleizuckerlösung gefällt und zwei Partien des Niederschlags *a* und *b* gesammelt.

Die erste (*a*) ist von schmutzig bräunlich-gelber Farbe, die zweite (*b*) ist heller und reiner gelb *).

Beide Niederschläge wurden mit Schwefelwasserstoff zersetzt.

Die aus *a* erhaltene Flüssigkeit sei mit *A*, die aus *b* mit *B* bezeichnet.

In *A* ist ausser einer, der Rinde eigenthümlichen Gerbsäure, noch eine gewisse Menge Tannin enthalten.

Beide Bestandtheile erleiden eine Umsetzung, wenn man sie mit verdünnter Schwefelsäure kocht. Wird *A* so behandelt, so scheidet sich ein lehmgelber Absatz ab.

Filtrirt man, und schüttelt das Filtrat mit Aether aus,

---

*) Die von *b* abgelaufene Flüssigkeit giebt mit basisch essigsaurem Blei noch eine nicht unbedeutende Quantität des gelben Niederschlages.

Die, auch von diesem abfiltrirte und entbleite Flüssigkeit lässt angemessen eingeengt eine ziemliche Menge *Mannit* auskrystallisiren.

so hinterlässt dieser nach dem Verdunsten zweierlei krystallisirte Substanzen, deren eine in lauem Wasser löslich ist, während die andere zurückbleibt.

Vor der Behandlung von *A* mit der Schwefelsäure nimmt der Aether nichts Nennenswerthes auf.

Der lösliche Theil umkrystallisirt und mit etwas Kohle entfärbt, ist, wie alle Reactionen und die Analyse bewiesen, *Gallussäure.*

	$C_7H_6O_5$	Gef.
C	49,4	49,3
H	3,5	3,7

	Ber.	Gef.
$C_7H_6O_5$	—	—
H_2O	9,6	10,0

Die Gallussäure ist schon von Latour de Trie in der Granatrinde aufgefunden.

Die vorhin erwähnte, von ihr durch Wasser abgetrennte zweite krystallisirte Substanz is das Zersetzungsproduct der *Granatgerbsäure,* die reiner aus *B* gewonnen wird.

Durch einen vorläufigen Versuch überzeugte man sich, dass *B* beim Kochen mit Schwefelsäure keine Gallussäure, sondern bloss dieses zweite Zersetzungsproduct lieferte.

B wurde nun nochmals mit Bleizuckerlösung partiell gefällt, die erste Partie des Niederschlags entfernt und der Rest desselben gesammelt, gut gewaschen wieder zersetzt und die erhaltene Flüssigkeit in ganz gelinder Wärme verdunstet.

Die Granatgerbsäure hinterblieb dann als bräunlich-gelbe amorphe, zu grünlichgelbem Pulver zerreibliche Masse von adstringirendem Geschmack. Sie ist unlöslich in Alkohol und Aether, reducirt Silber und alkalische Kupferlösung, fällt Leimlösung und Brechweinsteinlösung, und färbt sich durch Eisenchlorid tintenartig unter Bildung eines schwarzen Niederschlags.

Für die Analyse wurde sie bis zum Gleichbleiben des Gewichts bei 125° getrocknet. Eine kleine Menge Asche, die sie enthielt, wurde in Abzug gebracht. Sie gab

	In 100 Th.	
C	51,8	51,7
H	3,3	3,3

Neben der krystallinischen Substanz, die zum Theil sich als fahlgelber pulveriger Absatz ausscheidet, zum andern Theil aus der Flüssigkeit mit Aether ausgezogen werden kann, geht aus der Behandlung der Granatgerbsäure mit verdünnter Schwefelsäure *Zucker* hervor.

Fällt man die mit Aether ausgezogene Flüssigkeit nach dem Verjagen der letzten Aetherreste mit Bleiessig, so entsteht ausser dem schwefelsauren Blei noch viel von einem gelben Niederschlag, der den letzten Antheil des Spaltungsproducts und vielleicht etwas unveränderte Granatgerbsäure enthält.

Entfernt man aus der, von diesem Niederschlage ablaufenden Flüssigkeit das Blei durch Schwefelwasserstoff und dampft das völlig farblose Filtrat, so hinterbleibt der Zucker als gelblicher Syrup von Caramelgeruch und süsslichem Geschmack.

Er gab bei 60° getrocknet:

	$C_6H_{12}O_6$	
C	40,0	40,2
H	6,7	7,0

Das krystallisirte Zersetzungsproduct der Granatgerbsäure ist eine, bereits mehrfach beschriebene Säure, die *Ellagsäure* *).

Aeussere Beschaffenheit, Löslichkeitsverhältnisse und Reactionen stimmten so vollkommen mit den vorhandenen Angaben über diese Säure überein, dass die Identität mit ihr als festgestellt betrachtet werden darf.

---

*) Da die Ellagsäure als in Aether unlöslich beschrieben ist, so kann es auffallen, dass man durch Ausschütteln der, sie enthaltenden Flüssigkeit mit Aether, einen Theil gewinnen kann.

Der Fall ist indessen derselbe wie bei der, sonst in Aether auch unlöslichen Bernsteinsäure z. B., die man einer wässerigen Lösung durch Ausschütteln mit Aether ganz entziehen kann. (Vergl. auch Claus, Ann. d. Chem. **141**, 51).

Der Theil der Ellagsäure den der Aether nicht aufnimmt, wird aus der Flüssigkeit durch Ammoniak als gelber Niederschlag des Ammoniumsalzes gefällt. Zersetzt man dasselbe mit Salzsäure, so scheidet sich die Säure mit einer harzigen Verunreinigung aus. Durch Behandlung mit Alkohol kann diese entfernt werden.

Sie wurde gereinigt durch Behandlung des Rohproducts mit verdünntem warmen Ammoniak.

Hierbei verwandelt sie sich in unlösliches Ammoniumsalz, welches auf einem Filter so lange mit Wasser gewaschen, bis das Abtropfende fast ungefärbt ist, von rein citronengelber Farbe erscheint, und mit Salzsäure zersetzt, strohgelb gefärbte Ellagsäure liefert. Anhaltendes Kochen mit grossen Alkoholmengen löst sie auf und nach dem Verdunsten des Lösungsmittels wurde sie in deutlichen Krystallen erhalten.

Die Analyse derselben gab:

	$\Theta_{14}H_6\Theta_8$		
C	55,6	55,3	55,1
H	2,0	2,3	2,3

	Ber.	Gef.	
$\Theta_{14}H_6\Theta_8$	—	—	—
$2H_2\Theta$	10,7	11,4	11,4

Eine quantitative Abscheidung der Ellagsäure aus der Granatgerbsäure, wie sie zur Feststellung einer Formel der letzteren wünschenswerth gewesen wäre, gelingt nicht, da die Zersetzung durch die verdünnte Schwefelsäure nur eine sehr allmähliche, kaum immer ganz vollständige ist, und ein Theil der Ellagsäure in der sauren Flüssigkeit gelöst bleibt*). Die Formel der Granatgerbsäure entbehrt daher der Controle.

$\Theta_{20}H_{16}\Theta_{13}$ ist nur der einfachste Ausdruck *ihrer Zusammensetzung* für das Resultat der Analyse.

		Gef.
C	51,7	51,7
H	3,4	3,3

Die gelbe Bleiverbindung, welche beim Fällen einer Lösung von Gerbsäure mit essigsaurem Bleioxyd entsteht, gab die Zusammensetzung:

	$\Theta_{20}H_{17}Pb\Theta_{13}$	
C	35,9	36,1
H	2,1	1,8
Pb	30,8	30,2

*) Beim langen Stehen scheidet sich aus dieser Flüssigkeit noch eine Quantität flockig krystallinischer Säuren aus, die manchmal grösser als die durch Aether ausziehbare ist.

Für die Spaltung der Granatgerbsäure ergab sich das Schema:

$$\underbrace{C_{20}H_{16}\Theta_{13}}_{\text{Granatgerbsäure}} + H_2O = \underbrace{C_{14}H_6\Theta_8}_{\text{Ellagsäure}} + \underbrace{C_6H_{12}\Theta_6}_{\text{Zucker}}.$$

XXIII.

Ueber die Zersetzungsproducte des Legumins und des Proteïnkörpers der Lupinen und Mandeln beim Kochen mit Schwefelsäure.

Von

Prof. Dr. H. Ritthausen.

Das Kochen der Proteïnstoffe mit Schwefelsäure habe ich gegen früher, wo auf 2 Th. trockene Substanz 5 Th. SO_3 Hydrat und 13 Th. Wasser angewendet wurden, dadurch abgekürzt, dass ich auf 1 Th. Substanz 3 Th. SO_3 und 6 Th. Wasser anwendete; es wurde, indem man den Kolben mit dem unteren Ende eines Liebig'schen Kühlers verband, 10—12 Stunden gekockt. Ich glaube, dass man unbedenklich auf die Vorschrift von Erlenmeyer und Schöffer *) wird zurückgehen können, 3 Stunden lang 1 Th. Substanz mit 5 Th. SO_3, die durch $1\frac{1}{2}$ Th. Wasser verdünnt ist, zu kochen; doch habe ich bis jetzt nicht untersucht, ob die Resultate bei Anwendung dieser Methode dieselben sind, als bei Anwendung von stärker verdünnter Säure und längerem Kochen.

Die Behandlung der durch Kochen erhaltenen Flüssigkeit war dieselbe wie früher **): Abscheidung der SO_3 durch Kalkmilch, Filtriren und Auswaschen des Gypses mit heissem Wasser, Eindampfen des Filtrats bis zu $\frac{1}{3}$—$\frac{1}{4}$ des Volumens, Ausfällung des gelösten $\dot{C}a$ durch Oxalsäure, Abscheidung der überschüssigen Säure durch Kochen mit kohlensaurem Blei, des gelösten Bleis durch SH und Eindampfen der letzten Flüssigkeit bis auf etwa $\frac{1}{2}$ des Volumens der angewendeten Schwefelsäure.

---

*) Handwörterbuch der Chemie 8, 1052.

**) Dies. Journ. 99, 455.

Zersetzungsproducte aus dem Proteïnkörper der Lupinen, dem Conglutin.

Man erhält zuerst nach 24stündigem Stehen der eingedampften Flüssigkeit *Tyrosin;* dann, wenn man nach Abfiltriren dieser Substanz etwas weiter concentrirt, nach 1—2 Tagen hauptsächlich *Leucin;* hiernach ist noch etwas Wasser verdampft worden, bei 5—6tägiger Ruhe, eine beträchtliche Menge eines *krystallinischen* mit nicht krystallinischer Substanz gemengten Körpers (3. Ausscheidung). Filtrirt man letztere ab, befreit sie auf dem Filter durch gelindes Drücken mit einem Platinspatel so viel als möglich von der Mutterlauge, wäscht dann mit wenig lauwarmem Wasser, das einen Theil der unkrystallinischen Substanz auflöst, so hinterbleibt ein fast vollkommen weisses Krystallmehl, das in heissem Wasser umkrystallisirt wird. Die erkaltete Lösung giebt nach längerer Ruhe eine Krystallisation *stark glänzender, völlig klarer durchsichtiger Krystalle* von rhombischen Formen. Die Substanz dieser Krystalle ist nach ihrem gesammten Verhalten nichts anderes als *Glutaminsäure*, welche ich unter den Zersetzungsproducten des Klebers auffand.

Die Analyse der Säure bestätigte diess; denn es wurde erhalten von

0,289 Grm. Substanz 0,4305 $ЄΘ_2$ und 0,1615 $H_2Θ$ = 0,1174 Є und 0,0179 H.

0,236 Grm. Substanz 0,365 Platin-Salmiak = 0,0228 N.

Die hieraus berechneten Procentzahlen verglichen mit der Berechnung aus der Formel der Säure zeigten fast vollkommene Uebereinstimmung.

	Gef.	Ber. nach der Formel $Є_5H_9NΘ_4$
Є	40,62	40,81
H	6,21	6,12
N	9,66	9,52
Θ	43,51	43,45

Aus der von der Glutaminsäure abfiltrirten Mutterlauge lässt sich auch nach weiterer Concentration und nach langem Stehen an festen Substanzen nichts weiter gewinnen; die Behandlung derselben mit starkem und schwachem Alkohol,

mit einem Gemenge von Aether und Alkohol ergab nur unklare Resultate. Da sie noch stark sauer reagirte und kohlensaure Salze, unter heftiger Kohlensäureentwicklung zersetzte, so sättigte ich bei einer neuen Darstellung mit kohlensaurem Baryt und erhielt, als ich dann starken Alkohol hinzufügte, sofort einen *klebrigen seidenglänzenden, bald zu einer sehr zähen Masse erstarrenden Niederschlag.* Aus demselben, der wiederholt in Wasser gelöst und mit Spiritus gefällt wurde, gewann ich nach Abscheidung des Ba mit Schwefelsäure eine *neue Säure*, welche ich auch aus dem *Legumin in derselben Weise dargestellt habe.* Näheres über diesen Körper folgt weiterhin bei dem Legumin.

Die von diesem Niederschlage abgegossenen Flüssigkeiten scheiden, wenn der Alkohol abdestillirt ist und sie dann hinreichend concentrirt sind, eine nicht bedeutende Menge eines *leucinähnlichen* Körpers ab, der aber, wie ich anzunehmen Grund habe, nicht mit dem Leucin identisch ist. Bei Behandlung der zuletzt übrig bleibenden zähen braunen Masse mit kochendem absoluten Alkohol bleibt der grösste Theil derselben ungelöst, aus der heissen Lösung aber scheidet sich beim Erkalten eine Substanz in voluminösen weissen Flocken ab, welche mit der Materie, die man bei gleicher Behandlung des zähflüssigen unkrystallinischen Restes aus den Kleberproteïnstoffen gewinnt und mit dem vorhin erwähnten leucinähnlichen Körper übereinzustimmen scheint. Analysen *dieser* 1) und der *aus Kleber erhaltenen Substanz* 2) gaben die Zusammensetzung:

	1.	2.
Ɵ	47,03	48,21
H	7,43	7,59
N	18,46	13,02
Ɵ	32,08	31,18

Diese stimmt annähernd zu der Formel $C_4H_7NO_2$ oder $C_8H_{15}N_2O_4$.

Den unkrystallinischen zähen bräunlichen, in absolutem Alkohol unlöslichen Rückstand, welcher in verhältnissmässig bedeutender Menge gewonnen wird, habe ich bis jetzt noch gar nicht untersucht.

Zersetzungsproducte des Legumins.

Nach Ausscheidung von Tyrosin und Leucin aus der Zersetzungsflüssigkeit sind andere feste Körper auf keine Weise weder durch Stehen, Abkühlen oder Behandeln mit Alkohol zu gewinnen.

Es gab der bedeutende Rest (von 60 Grm. Erbsen-Legumin circa 28 Grm.) eine schmierige, gelbliche Masse, bei der Analyse, nachdem bei 100° im Wasserstoffstrome getrocknet war 44,42 p.C. Ɛ, 7,18 H, 15,66 p.C. N.

Da sie stark sauer reagirte und nach Monate langem Stehen über SO_3 eine nicht unbeträchtliche Quantität eines weissen festen Körpers abgeschieden hatte, so versuchte ich eine Trennung des letzteren und der Säure durch Sättigen der in Wasser gelösten Substanz mit kohlensaurem Baryt und Fällen mit Alkohol. Es entstand hierbei ein schmieriger seidenglänzender, bald zu zäher Masse erstarrender Niederschlag, der, wiederholt aufgelöst und gefällt, das Barytsalz, einer *neuen stickstoffhaltigen*, ohne Zweifel wohl einer *Aminsäure*, darstellt, und *mit dem aus Conglutin* der Lupinen in *gleicher Weise erhaltenen Körper identisch ist.*

Wird aus der wässerigen Lösung dieses Salzes der Baryt mit Schwefelsäure vorsichtig ausgefällt, die Flüssigkeit dann mit Thierkohle (die durch Behandlung mit Aether von allen löslichen Salzen befreit ist) entfärbt und bis zu geringem Volumen eingedampft, so scheiden sich in der Kälte und bei langsamer Verdunstung des Wassers über Schwefelsäure, weisse, rundliche, unkrystallinische, oft ziemlich grosse Knollen, bisweilen zu zusammenhängenden Krusten vereinigt, ab. Bei völligem Austrocknen über SO_3 oder auch an der Luft schrumpfen die Krusten und Knollen meist zu einer etwa dem Horn ähnlichen Masse zusammen und sind dann ziemlich hart und etwas spröde.

Diese Substanz hat einen stark sauren Geschmack, zersetzt kohlensaure Salze unter starkem Aufbrausen, löst sich sehr leicht in wenig Wasser, aus dem sie bei langsamer Verdunstung desselben sich immer wieder in Knollen ausscheidet.

Ich analysirte sie mit folgenden Resultaten bei 100° getrocknet.

1) *Substanz* aus dem *Proteïnkörper der Lupinen.*

0,2013 gaben 0,2835 CO_2 und 0,109 H_2O = 0,0773 C und 0,0121 H, als Rückstand im Platinschiffchen = 0,006 Asche.

0,375 gaben 0,704 Platin-Salmiak = 0,044 N.

2) *Substanz aus Legumin.*

0,2315 gaben 0,3275 CO_2 und 0,1255 H_2O = 0,0893 C und 0,0138 H, als Rückstand im Platinschiffchen = 0,0045 Asche.

0,205 gaben 0,384 Platin-Salmiak = 0,02407 N.

Nach Abrechnung der Asche erhält man nun für

	1.	2.	Mittel
C	39,59	39,34	39,46
H	6,19	6,09	6,14
N	12,12	11,97	12,04
O	42,10	42,60	42,36

Dieser procentigen Zusammensetzung entspricht die Formel $2(C_8H_7NO_3) + \frac{1}{2}H_2O$ oder $2(C_8H_7NO_6) + HO$, welche erfordert

	Ber.	Gef.
C	39,50	39,46
H	6,17	6,14
N	11,52	12,04
O	42,81	42,36

Diese aber sieht man vom Wasser ab, drückt die *Zusammensetzung* der von Laurent und Gerhardt*) entdeckten *Succinaminsäure* aus, welche im freien Zustande nicht bekannt ist.

Um das Aequivalentgewicht der Säure zu bestimmen, stellte ich das Barytsalz dar, durch Kochen der Säurelösung mit kohlensaurem Baryt und bestimmte dessen Gehalt an Baryt durch Fällen mit Schwefelsäure. Das Salz bildet nach dem Verdunsten des Wassers eine gummiartige Masse; ich trocknete dasselbe bei 100° so lange, als eine Gewichtsabnahme statt fand, was 5 Tage dauerte. Da sich das Salz hierbei aber etwas braun gefärbt hatte und mit dieser Färbung auch in Wasser löste, so muss wohl auf eine theilweise, wenn auch nicht erhebliche Zersetzung während des Trocknens geschlossen werden.

*) Gerhardt, Traité de chimie organ. Tom II, p. 474.

1,534 Grm. des so getrockneten Salzes gaben:

$0,617 \dot{Ba}\ddot{S} = 0,363 Ba = 23,66$ p.C. Ba.

Die Formel $C_{16}H_{13}BaN_2O_{12}$, aus welcher sich 22,74 p.C. Ba berechnen, würde dem gefundenen Inhalt an Baryum ziemlich gut entsprechen, damit aber erwiesen sein, dass die Säure *nicht Succinaminsäure* ist, sondern eine Aminsäure von der Zusammensetzung $C_{16}H_{14}N_2O_{12}(C_8H_{14}N_2O_6)$.

Andere Salze habe ich bis jetzt nicht untersuchen können, ebenso wenig die Zersetzungsproducte der Säure, namentlich die bei Einwirkung von salpetriger Säure, welche für die Entscheidung der Frage, ob die Säure Succinaminsäure ist oder nicht, von Bedeutung sind. Sollte bei späteren Untersuchungen sicher dargethan werden, dass die Säure eine eigenthümliche Substanz ist, würde ich ihr den Namen *Leguminsäure* beilegen. Dieselbe löst sich sehr leicht in Wasser und scheidet sich auch aus der concentrirten Lösung erst nach längerer Zeit ab; in starkem Weingeist ist sie auch beim Kochen nicht sehr löslich, leichter in schwächerem, etwa 50—60 procentigen Weingeist und bildet aus solchen in der Hitze gesättigten Flüssigkeiten ausgeschieden kleine durchscheinende Knollen.

Die weingeistige Flüssigkeit, welche bei Fällung des erwähnten Ba-salzes erhalten wird, giebt nach der Concentration eine bräunliche schmierige Masse, aus welcher bei längerer Ruhe sich noch eine geringe Menge fester Substanz absondert. Die bräunliche weiche Substanz scheint allen Eigenschaften nach mit den ähnlichen Materien aus Kleber und Conglutin der Lupinen übereinzustimmen. Doch muss ich die nähere Untersuchung all dieser Stoffe gegenwärtig auf spätere Zeit verschieben.

XXIV.

Ueber die Glutansäure, das Zersetzungsproduct der Glutaminsäure durch salpetrige Säure.

Von

Prof. Dr. H. Ritthausen.

Die Vermuthung, dass die Glutaminsäure durch Einwirkung der salpetrigen Säure einen Körper von der Zusammensetzung $C_5H_8O_5$ liefere *), welcher der Aepfelsäure homolog ist, hat sich durch weitere Untersuchungen bestätigt.

Zur Gewinnung des Zersetzungsproducts wurde die Glutaminsäure in wenig verdünnter Salpetersäure gelöst und in die Lösung so lange als sich noch reichlich Blasen entwickelten, salpetrige Säure geleitet, entwickelt aus arseniger Säure und Salpetersäure. Darnach sättigte man mit Kreide, dampfte die Kalksalzlösung ein und behandelte den syrupösen Rückstand mit kochendem absoluten Alkohol. Die hierbei ungelöst gebliebene Substanz wurde wieder in wenig Wasser gelöst, in viel absolutem Alkohol gegossen, wodurch ein weisses Salz in voluminösen Flocken gefällt wurde, mit dem man die gleiche Behandlung, um es von allen Resten salpetersaurem Kalk zu befreien, noch einmal wiederholte.

Dieses Kalksalz in der Leere getrocknet, ist eine voluminöse flockige Substanz, leicht löslich in Wasser, unkrystallisirbar und gummiartig, wenn die wässerige Lösung langsam verdunstet wird. Die Zusammensetzung desselben ist folgende.

Bei 100° *getrocknetes Salz.*

0,1765 Grm. gaben 0,1995 CO_2 und 0,062 H_2O = 0,00689 H.

Der Rückstand dieser Verbrennung im Platinschiffchen **), der frei von CO_2 war, wurde in Salzsäure gelöst und mit oxalsaurem Ammon und Ammoniak die Kalkerde gefällt; es ergaben sich hiernach 0,0885 kohlensaurer Kalk = 0,0354 Ca.

0,3115 Grm. desselben Salzes bei 100° getrocknet, gaben

*) Dies. Journ. 99, 461—462.

**) Um eine vollständige Verbrennung zu erhalten, musste das Platinschiffchen mit der Substanz sehr stark und anhaltend im Luftstrome erhitzt werden.

nach 4stündigem Trocknen bei 134° 0,016 Verlust und 0,155 kohlensauren Kalk (mit oxalsaurem Ammon gefällt) = 0,062 Ca.

Hieraus berechnet sich:

	1.	2.	Mittel	unter Berücksichtigung der gefundenen 5,13 p.C. Wasser
Ꞓ . .	30,82	—	30,82	30,82
H . .	3,90	—	3,90	3,33
Θ . .	—	—	45,32	40,76
Ca . .	19,87	20,06	19,96	19,96
Wasser	—	—	—	5,13

Da das Salz noch 5,13 p.C. Wasser enthält (bei 134°), so entspricht diese Zusammensetzung der Formel $C_{10}H_6Ca_2O_{10}$,HO welche verlangt

Ꞓ	30,77
H	3,07
Ca	20,51
Θ	41,02
$H_2Θ$	4,61

Setzt man zu einer Lösung der glutansauren Kalkerde *essigsaures Blei*, so entsteht ein weisser, dichter, undeutlich *krystallinischer Niederschlag*, der sich rasch absetzt. Derselbe ist sehr schwer löslich auch in kochendem Wasser. Zur Analyse der Bleiverbindung verwandte ich *ein in kleinen Warzen krystallisirtes* Salz, das ich durch Kochen der freien Säure (mittelst Fällung der Kalkerde durch Oxalsäure aus glutansaurem Kalk erhalten) mit kohlensaurem Blei gewann; die Säurelösung wurde mit wenig kohlensaurem Blei kurze Zeit gekocht, dann rasch filtrirt und im Wasserbade langsam erkaltet. Aus der noch heissen Flüssigkeit krystallisirten allmählich die Warzen. Das Salz war etwas bräunlich gefärbt, in Folge einer schwach bräunlichen Färbung der angewandten Säure.

Die Resultate der Ꞓ- und H-bestimmung in diesem Bleisalz lufttrocken angewandt, sind folgende:

0,4474 Grm. Substanz gaben 0,0269 $ꞒΘ_2$ und 0,075 $H_2Θ$ = 0,0734 Ꞓ und 0,00833 H.

woraus sich berechnen Ꞓ 16,40, H 1,86.

Diese Zahlen stimmen sehr gut zu der Zusammensetzung des Salzes $C_{10}H_6Pb_2O_{10}$,HO:

	Gef.	Ber. nach der Formel $C_5H_6Pb_2O_5, {}^1/_2H_2O$
C	16,40	16,57
H	1,86	1,93
Pb	—	—
O	—	—

Kocht man dieses Salz fein gepulvert kurze Zeit mit Wasser, so löst sich nur wenig davon auf, doch scheidet die Lösung, im Wasserbade erkaltend, bald etwas krystallinische Substanz ab.

Wendet man bei Darstellung desselben aus freier Säure und kohlensaurem Blei Ueberschuss des letzteren an, so entsteht ein *völlig unlösliches basisches Salz*; ich habe, bevor ich diess erkannte, eine beträchtliche Menge der Säure dadurch verloren, dass ich, die Bildung eines leicht löslichen Bleisalzes voraussetzend, den unlöslichen Rückstand wegwarf. Ebenso entsteht eine basische Verbindung, wenn man die mit Ammoniak versetzte Lösung des Kalksalzes mit Bleisalzlösung fällt; eine solche ist es, welche ich früher bereits analysirt hatte *), um einen Anhalt für die Kenntniss der Zusammensetzung der Säure zu gewinnen.

Ich stellte auch aus wenig Kalksalzlösung durch Fällung mit salpetersaurem Silber unter Zusatz einiger Tropfen Ammoniak etwas *Silbersalz* dar, das sich als käsiger Niederschlag ausschied; diesen filtrirte ich ab und presste ihn, nur mit wenig Wasser ausgewaschen, zwischen Fliesspapier aus, trocknete zuletzt in der Leere über SO_3. Es war sehr dunkel gefärbt und wie die Analyse zeigte, nicht rein. Die Analyse gab die Zusammensetzung

		Ber. nach der Formel $C_5H_6Ag_2O_5, {}^1/_2H_2O$
C	16,39	16,17
H	1,96	1,88
Ag	54,80	58,22
O	(26,85)	23,73

Die mitgetheilten Analysen lassen wohl nicht zweifeln, dass die aus Glutaminsäure mittelst salpetriger Säure erhaltene Substanz, die der Formel $C_{10}H_8O_{10}$ oder $C_5H_8O_5$ ent-

*) Dies. Journ. 99, 461.

sprechende Zusammensetzung hat und eine Säure ist, welche der *Aepfelsäure homolog ist.*

Die freie Säure, aus dem Kalksalz durch vorsichtige Ausfällung des Kalks mit Oxalsäure dargestellt, schmeckte stark und nicht unangenehm sauer, möglichst concentrirt bleibt sie weich und schmierig, nach Monate langem Stehen über SO_3 erst scheinen sich wenige Krystalle zu bilden. Gewöhnlich ist sie durch einen geringen Gehalt anderweiter Producte, etwas bräunlich gefärbt, wird aber durch Behandlung mit Thierkohle farblos. Eine Analyse derselben habe ich wegen zu geringer Menge bis jetzt nicht ausführen können.

Die jetzt wohl zweifellose Thatsache, dass man von einem Proteïnstoffe aus zu einer der Aepfelsäure homologen Säure gelangen kann, dürfte vielleicht einiges Interesse darbieten.

XXV.

Notiz über die Pectinkörper.

Von

Dr. Friedrich Rochleder.

(A. d. 57. Bde. d. Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. Jan. 1868.)

In der Rosskastanie kommen Pectinkörper in nicht unbedeutender Menge vor. Während die Samen keine Pectinsubstanz enthalten, finden wir sie in der Rinde der Wurzel, des Stammes, der Zweige, in den Kapseln der Früchte und in den Blättern.

Dass die Pectinkörper in keinem nahen Zusammenhange mit den sogenannten Kohlehydraten stehen, geht aus der Untersuchung dieser Körper von Fremy deutlich hervor.

Da über die Beziehungen zu anderen Körpergruppen nichts bekannt ist, hielt ich es für nöthig, einige Versuche anzustellen, um einige Anhaltspunkte in dieser Richtung zu gewinnen.

Ich stellte zur Behandlung mit Kalihydrat eine Portion des Pectinkörpers dar, welcher in der Rinde des Stammes und der Zweige enthalten ist.

Das wässerige Decoct dieser Rinde mit Bleizuckerlösung versetzt, giebt einen Niederschlag, der zum Theil in essigsäurehaltigem Wasser löslich, zum Theil darin unlöslich ist. Der unlösliche Theil enthält den Pectinkörper. Um diesen zu gewinnen, zersetzt man den in saurem Wasser unlöslichen Theil des Niederschlags durch Schwefelwasserstoff, filtrirt vom Schwefelblei ab und dampft das Filtrat auf ein kleines Volumen ein. Dem erkalteten Verdampfungsrückstande setzt man wasserfreien Alkohol zu, wodurch die Flüssigkeit zu einer durchscheinenden, gelblichen Gallerte erstarrt, die man auf einem Leinwandfilter abtropfen lässt, dann auspresst und in wenig siedendem Wasser löst. Die filtrirte Lösung wird mit Alkohol und etwas Salzsäure versetzt und die Gallerte wieder auf ein Leinwandfilter gebracht. Nach dem Abtropfen und Auspressen wird sie wieder in wenig Wasser gelöst und die Fällung durch Alkohol wiederholt. Zuletzt wird die zerriebene Substanz mit einem Gemisch von Alkohol und Aether von etwas Fett befreit.

Die so gereinigte Pectinsubstanz wurde mit Kalilauge gekocht, wodurch eine Lösung von metapectinsaurem Kali enstand, in welche Stücke von Kalihydrat eingetragen wurden. Es wurde das Erhitzen in einer geräumigen Silberschale so lange fortgesetzt, bis das Sieden in grossen Blasen aufgehört hatte und die Masse beim Erkalten erstarrte. Diese braune Masse wurde in einem Gemisch von Schwefelsäure mit dem vierfachen Volumen Wasser gelöst. Ein Theil des schwefelsauren Kali so wie einige schwarze Flocken schieden sich aus. Die abfiltrirte braune Flüssigkeit wurde im Sandbade der Destillation unterworfen bis beinahe die Hälfte derselben abdestillirt war. Das Destillat zeigte gegen Quecksilberoxyd und Höllensteinlösung das Verhalten einer Ameisensäurelösung. Der grösste Theil des Destillats wurde mit Barytwasser in geringem Ueberschuss versetzt, Kohlensäure eingeleitet, auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand mit siedendem Wasser ausgezogen und filtrirt. Das Filtrat auf dem Wasserbade stark eingeengt, mit dem achtfachen Volumen Alkohol versetzt und erwärmt, verwandelte sich in einen Brei von Krystallen von ameisensaurem Baryt. Die von den Kry-

stallen abfiltrirte Flüssigkeit enthielt keine anderen fetten Säuren oder sonstigen Substanzen.

Der Rückstand der Destillation wurde nach zwölfstündigem Stehen in der Kälte von den Krystallen von schwefelsaurem Kali abfiltrirt und mit Aether geschüttelt, der etwas Alkohol enthielt. Die ätherische Lösung im Wasserbade destillirt, lässt eine braune Masse zurück, die sich in Wasser zu einer trüben Flüssigkeit löst, die mit Bleizuckerlösung gefällt wurde. Der zuerst fallende Niederschlag ist bräunlich und fast unlöslich in einem Gemisch von Essigsäure und Wasser. Der später fallende Theil ist weniger gefärbt und löst sich in Wasser, das mit Essigsäure versetzt ist, auf. Sowohl das in saurem Wasser unlösliche Bleisalz, als die Lösung des zweiten Salzes in saurem Wasser wurden mit Schwefelwasserstoff behandelt. Das Bleisalz, welches in saurem Wasser unlöslich war, gab neben Schwefelblei eine wenig gefärbte Flüssigkeit, die durch Eindampfen hinreichend concentrirt zu einer Masse von Oxalsäurekrystallen erstarrte. Da ameisensaures Alkali in der Hitze durch Kalihydrat in oxalsaures Salz übergeht, so erklärt sich das Vorkommen der Oxalsäure leicht.

Die Lösung des zweiten Bleisalzes in Essigsäure mit Schwefelwasserstoff behandelt gab neben Schwefelblei, das als Entfärbungsmittel wirkt, eine schwach gelbliche Lösung, die im Wasserbade zum Trocknen gebracht wurde. Der Rückstand in wenig heissem Wasser gelöst, gab nach kurzem Stehen Krystalle einer Säure, die alle Eigenschaften und Reactionen der Protocatechusäure zeigten. Phloroglucin oder andere Producte entstehen bei der Einwirkung des Alkali auf die Metapectinsäure nicht, sie zerfällt geradezu in ameisensaures und protocatechusaures Kali, ein Theil des ameisensauren Salzes geht durch die Einwirkung des überschüssigen Alkali in der Hitze in oxalsaures Salz über.

Verdoppeln wir die Formel, welche Fremy für die Metapectinsäure aufgestellt hat, so lässt sich dieses Zerfallen der Metapectinsäure in Ameisensäure und in Protocatechusäure durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$C_{16}H_{10}O_{14} = C_2H_2O_4 + C_{14}H_6O_8 + 2HO.$$

Durch Erhitzen der Metapectinsäure auf 200° C. erhielt Fremy Pyropectinsäure, Kohlensäure und Wasser.

$$2(C_{16}H_{10}O_{14}) = C_{28}H_{18}O_{18} + 2(C_2O_4) + 2HO.$$

Beide Reactionen lassen keinen Zweifel darüber, dass die Metapectinsäure zwei Aequivalente Kohlenstoff in der Form des Kohlensäureradicales an der Stelle von zwei Aequivalenten Wasserstoff enthält, dass ganz abgesehen von der Gruppirung der übrigen Atome, die Metapectinsäure

$$= C_{14}\left\{\begin{matrix} \overset{\shortparallel}{C_2}O_2 \\ H_{10} \end{matrix}\right\}O_{12} \text{ ist.}$$

Das Kohlensäureradical tritt bei dem Erhitzen bis auf 200° C. als Kohlensäure aus, bei der Einwirkung von Kalihydrat verbindet sich C_2O_2 mit KHO_2 zu ameisensaurem Kali. Neben diesem sollte die Säure $C_{14}H_{12}O_{14}$ entstehen, es zerfällt aber diese in Protocatechusäure und Wasser, $C_{14}H_{12}O_{14} = C_{14}H_6O_8 + 6HO$.

Die Pectinkörper bilden sich also allem Anscheine nach aus Säuren von der Zusammensetzung der Aesciglyoxalsäure ($= C_{14}H_6O_6$) unter Aufnahme von Kohlensäure, deren extraradicaler Sauerstoff dabei sich von dem Radicale trennt. Letzteres tritt an die Stelle von zwei Aequivalenten Wasserstoff in die Säure ein, während der extraradicale Sauerstoff der Kohlensäure mit dem verdrängten Wasserstoff sich zu Wasser vereinigt. Die Aesciglyoxalsäure, deren Phloroglucinverbindung den Gerbstoff der Rosskastanie vorstellt, kann also als das Material angesehen werden, aus welchem in dieser Pflanze die Pectinkörper entstehen.

Diese Bildung ist ganz ähnlich der Bildung der Quercetinsäure aus Aesciglyoxalsäure, bei welcher zwei Wasserstoffäquivalente in zwei Atomen Aesciglyoxalsäure durch das Radical der Kohlensäure ersetzt werden, so dass die Quercetinsäure als

$$\begin{matrix} C_{14} \\ \\ C_{14} \end{matrix}\left\{\begin{matrix} H_5 \\ C_2O_2 \\ H_5 \end{matrix}\right\}\begin{matrix} O_6 \\ \\ O_6 \end{matrix}$$

erscheint.

Die Bildung der Pectinkörper scheint hauptsächlich in den Blättern vor sich zu gehen, worauf ich später ausführlicher zurückzukommen Gelegenheit haben werde.

XXVI.

Zur Kenntniss des Methylaldehyds.

Von

A. W. Hofmann.

(Berichte d. Berl. Akad.)

„Der Aldehyd der Methylreihe ist unbekannt“, alle chemischen Lehrbücher melden es, und seit zwanzig Jahren habe ich pflichtschuldigst meinen Zuhörern alljährlich Anzeige davon gemacht. Auch ist es nicht befremdlich, dass man sich kaum bemüht hat, die Bekanntschaft dieses Körpers zu machen. In dem Bilde, welches uns Liebig's Meisterhand von dem Aldehyd *par excellence* entworfen hat, waren sämmtliche Glieder der Gattung Aldehyd zum Voraus in vollendeter Schärfe gezeichnet. Es ist gleichwohl nicht zu verkennen, dass dem Aldehyde der Methylreihe nach verschiedenen Richtungen hin ein eigenthümliches Interesse beiwohnt. Eines der einfachsten Glieder der Einkohlenstoffreihe, zwischen dem Grubengas und der Kohlensäure in der Mitte stehend, Uebergangsglied zwischen dem Methylalkohol und der Ameisensäure, je nach der Auffassung Aldehyd oder Aceton bringt die Verbindung CH_2O eine grössere Summe von Beziehungen zur Anschauung als irgend ein Aldehyd höher gegliederter Reihen. Allein ganz abgesehen von diesen Verdiensten beansprucht der Methylaldehyd unsere Aufmerksamkeit auch noch aus einem anderen Grunde. Bei der Form, welche die Darlegung der organischen Verbindungen für den Zweck des Unterrichts im Sinne der heutigen Auffassung angenommen hat, bei der unabweisbaren Nothwendigkeit, die Methylreihe als Ausgangspunkt der Betrachtung zu wählen, gewinnt der einfachste Repräsentant einer Körperclasse eine ganz überwiegende Bedeutung, und es ist desshalb gerade von Denjenigen, welchen Vorträge über

organische Chemie obliegen, die Kenntniss eines so wichtigen Trägers chemischer Anschauungen, wie der Methylaldehyd, nicht selten schmerzlich vermisst worden.

Das Bedürfniss, in meinen Vorlesungen den Begriff der Gattung Aldehyd schon bei Abhandlung der Einkohlenstoffreihe zu entwickeln, hat mich in den letzten Jahren mehrfach Anläufe machen lassen, den Methylaldehyd darzustellen. Allein erst während des letzten Sommers haben diese Versuche zu einem einigermassen befriedigenden Ergebniss geführt.

Ein Körper von den Eigenschaften des Methylaldehyds bildet sich leicht und sicher, wenn ein mit Holzgeistdämpfen beladener Luftstrom auf eine glühende Platinspirale auftrifft.

Der Boden einer starken dreihalsigen Zweiliterflasche ist bis zur Höhe von etwa 5 Ctm. mit einer Schichte erwärmten Methylalkohols bedeckt. In den einen Hals der Flasche ist mittelst eines Korks eine bis auf die Oberfläche der Flüssigkeit niedergehende Glasröhre befestigt; der zweite Hals trägt an einem lose aufsitzenden Kork die gleichfalls beinahe auf die Flüssigkeit reichende Platinspirale; mit dem dritten Halse endlich steht ein kleiner Kühlapparat in Verbindung. Das untere Ende der Kühlröhre ist in eine zweifach tubulirte Vorlage eingepasst, welche ihrerseits wieder mit ein Paar wassergefüllten Waschflaschen zusammenhängt. Die letzte Waschflasche ist mit einem aspirirenden Wasserhahne in Verbindung, welcher durch das ganze System einen kräftigen Luftstrom saugt. Nun wird die Platinspirale zum Glühen erhitzt und glühend in die dreihalsige Flasche eingeführt. Schon nach einigen Augenblicken giebt sich die flammenlose Verbrennung der Methylalkoholdämpfe durch das Auftreten eines stechenden, Nase und Augen reizenden Geruches zu erkennen; gleichzeitig erwärmt sich der ganze Apparat, und nach kurzer Frist rinnen die ersten Tropfen in die Vorlage nieder. Die Methylaldehydbildung ist nunmehr in vollem Gange, und wenn man Sorge getragen hat, den Luftstrom in geeigneter Weise zu reguliren, so lässt sich das Metall stundenlang, ja tagelang bei mässiger Rothgluth erhalten, und man kann leicht 50 bis 100 Grm. eines reichliche Mengen Methylaldehyd enthaltenden Destillats gewinnen.

Statt den Luftstrom durch einen Saughahn zu aspiriren, kann man ihn zweckmässig auch durch einen Blasebalg in Bewegung setzen. Ich habe mich zu diesem Ende mitunter des Blasebalgs, einer guten Glasbläserlampe bedient. Diese Disposition ist besonders zu empfehlen, wenn man den Versuch in einer Vorlesung zeigen will. Man hat alsdann den Luftstrom mehr in der Gewalt und kann durch kräftiges Treten des Blasebalgs die Platinspirale ihrer ganzen Länge nach zum lebhaften Erglühen bringen. Es ist mir indessen bei so geleiteten Versuchen gelegentlich vorgekommen, dass das Gasgemenge in der Glasflasche explodirt ist. Der ganze Schaden hat aber alsdann darin bestanden, dass die Platinspirale aus dem Apparate herausgeschleudert wurde.

Die Flüssigkeit, welche sich in der Vorlage angesammelt hat, besitzt alle Eigenschaften, die man einer Lösung von Methylaldehyd in Methylalkohol zuzuschreiben berechtigt ist. Mit ein Paar Tropfen Ammoniak alkalisch gemacht und mit Silbernitrat versetzt, liefert sie schon bei mässigem Erwärmen einen tadellosen Silberspiegel, der wo möglich noch sicherer und leichter erscheint als bei dem Aethylaldehyd. Die Metallreduction findet hier in Folge zweier nach einander auftretenden Reactionen statt; zunächst wird der Aldehyd in Ameisensäure verwandelt, alsdann geht die Ameisensäure in Kohlensäure und Wasser über.

Erhitzt man das aldehydartige Destillat mit einigen Tropfen fixen Alkalis zum Sieden, so trübt sich die Flüssigkeit, nimmt eine gelbe Farbe an, und bald scheiden sich gelbbraune Oeltropfen aus, deren Geruch lebhaft an den des Aethylaldehydharzes erinnern.

Konnte nach den mitgetheilten Beobachtungen auch wohl nicht füglich bezweifelt werden, dass hier in der That ein Methylaldehyd vorlag, so schien es doch unabweislich geboten, die Bildung dieses Körpers durch einige Zahlen zu fixiren. Da, mit den Ferien vor der Thüre, nur wenig Aussicht vorhanden war, eine hinreichende Menge Material zu gewinnen, um den Methylaldehyd, der wohl gasförmig oder wenigstens ausserordentlich flüchtig sein wird, darzustellen, so musste ich mich für den Augenblick damit begnügen, denselben in

einem charakteristischen, leicht analysirbaren Abkömmlinge zu fassen. Die Schwerlöslichkeit und das grosse Krystallisationsvermögen, welches den Sulfaldehyd der Aethylreihe auszeichnet, mussten meine Aufmerksamkeit der Schwefelverbindung zulenken.

Leitet man durch das aldehydhaltige Destillat einen Strom von Schwefelwasserstoff, so trübt sich die Flüssigkeit bald unter Ausscheidung eines schwach knoblauchartig riechenden Körpers. Lässt man die gesättigte Lösung einige Stunden stehen, so mehrt sich die Trübung und es können sich selbst grössere Mengen dieses Körpers auf dem Boden des Gefässes ansammeln. Wird die Flüssigkeit alsdann mit ihrem halben Volum concentrirter Salzsäure versetzt und zum Sieden erhitzt, so klärt sie sich und erstarrt alsdann beim Erkalten zu einer prachtvollen Masse blendend weisser verfilzter Krystallnadeln. Diese Krystalle schmelzen bei 218° und verflüchtigen sich ohne Zersetzung. Sie sind sehr schwer löslich in siedendem Wasser, etwas mehr in Alkohol und noch etwas mehr in Aether. Für die Analyse wurden dieselben, um möglicher Weise beigemengten Schwefel zu entfernen, aus siedendem Wasser umkrystallisirt.

Die bei der Analyse erhaltenen Zahlen zeigten, dass die weissen Krystalle, wie diess nicht anders zu erwarten war, in der That die Zusammensetzung des Sulfaldehyds der Methylreihe

$$CH_2S$$

besitzen. Die Erzeugung dieses Körpers durch die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf das Oxydationsproduct des Methylalkohols muss jeden Zweifel über das Vorhandensein einer entsprechenden sauerstoffhaltigen Verbindung in diesem Producte verbannen.

Ich habe die Absicht, bei eintretender Winterkälte die beschriebenen Methylaldehyde etwas genauer zu erforschen. Zunächst wird es nothwendig sein, den sauerstoffhaltigen Körper zu isoliren, um seine Dampfdichte zu nehmen, denn es könnte hier möglicher Weise ein Aldehyd von höherem Molekulargewichte vorliegen. Es verdient ferner bemerkt zu werden, dass ein Körper von der Zusammensetzung CH_2S,

dessen Eigenschaften, soweit dieselben bekannt sind, von denen der oben beschriebenen Verbindung nicht sehr wesentlich abweichen, bereits vor einigen Jahren von Herrn Aimé Girard durch die Einwirkung des Wasserstoffs auf den Schwefelkohlenstoff erhalten, bis jetzt aber als Aldehydabkömmling nicht aufgefasst worden ist. Vergleichende Versuche müssen entscheiden, ob beide Körper identisch sind.

XXVII.

Notizen.

1) Ueber den Sylvin (Chlorkalium) von Kalusz in Galizien.

Von

G. Tschermak.

Seitdem die an Kalisalz reichen Schichten, welche das Steinsalzlager zu Stassfurt bedecken, zu industriellen Zwecken ausgebeutet werden und nachdem der genetische Zusammenhang zwischen dem Steinsalz und den Kalisalzen erkannt war, entstand die Frage, ob nicht auch an anderen Orten Kalisalze mit Steinsalzlagern in Verbindung vorkommen. Beide Salzbildungen, das Steinsalz sowie die Abraumsalze, stammen indirect aus dem Meere. Auf dem Grunde eines Salzsees haben sich zuerst Gyps und Steinsalz, als die schwerer löslichen Salze, gebildet, während das Magnesiasulfat sowie das Doppelsalz Chlorkalium-Chlormagnesium (der Carnallit) erst beim völligen Eintrocknen zum Absatze kamen. Günstige Umstände, eine rasche Bedeckung, schützten diese zerfliesslichen Salze vor der Auflösung. So wurde die Theorie des Stassfurter Salzlagers von F. Bischof und O. Volger ausgesprochen. Nach dieser war zu vermuthen, dass auch bei manchen anderen Steinsalzbildungen die gleichen Umstände den Absatz und die Erhaltung der Kalisalze begünstigt haben könnten.

Herr Margulies verfolgte den Gedanken weiter, fand noch im selben Jahre einen Kaligehalt in den Salinenproducten von Kalusz und überzeugte sich, dass eine nicht unbe-

deutende Menge von Chlorkalium in diesem Salzwerke vorkomme. G. Rose hat in dem blauen Salze von Kalusz schon früher Sylvin beobachtet.

Der Sylvin kommt bei Kalusz im Hangenden des oberen Salzthonlagers vor und bildet im Gemenge mit wenig Steinsalz und Gyps blauliche und gelbrothe Parthien. Der Sylvin, weder durch das Aussehen noch durch die Spaltbarkeit vom Steinsalz verschieden, ist bisher oft für letzteres gehalten worden. In den blaulichen Parthien bildet der Sylvin fast farblose, durchsichtige und nur schwach milchig getrübte Körner oder unvollständige Krystalle von öfters 1 Zoll Grösse. Dazwischen liegen blaue, wie abgenagt aussehende Steinsalzkörner. Die mikroskopische Untersuchung zeigt im klaren Sylvin viele sehr kleine abgerundete Steinsalzwürfelchen und kubische Gasporen. Die letzteren entlassen bei der Auflösung das Gas in Bläschenform. Ein klares Spaltungsstück wurde chemisch untersucht. Es wurde durch den Spectralapparat nur eine kleine Menge von Natrium neben dem Kalium erkannt, ferner wurde der Chlorgehalt zu 47,73 p.C. bestimmt, woraus sich

99,39 Chlorkalium und
0,61 Chlornatrium
100,00

berechnen.

Das gelbrothe Kalisalz besteht aus fast wasserhellen Sylvinkörnern, die jedoch wiederum kleine abgerundete blauliche Steinsalzwürfelchen und kubische Gasporen einschliessen, ferner am Rande oft eine braune Färbung zeigen. Bei der Auflösung entwickelt sich Gas und hinterbleibt ein gallertartiger brauner Rückstand, der wohl organischen Ursprungs ist.

Zum Vergleiche wurde auch der Sylvin von Stassfurt untersucht, welcher eine milchige Trübung zeigt. Als Ursache derselben fanden sich auch hier viele kleine rundliche Einschlüsse von Steinsalz und kubische Gasporen.

Der Sylvin des Stassfurter Salzlagers ist, wie F. Bischof gezeigt hat, aus dem Carnallit entstanden und diess erklärt die abnorme Erscheinung, dass das Chlorkalium, welches bei gewöhnlicher Temperatur schwerer löslich ist als das Stein-

salz und der Carnallit, dennoch im Bereiche des Carnallits und im Hangenden des Steinsalzes vorkommt. Das Auftreten der abgenagt aussehenden Steinsalzwürfelchen im Sylvin kommt daher, dass diese Krystalle bereits im Carnallit fertig gebildet lagen. Als nun Wasser hinzutrat und den Carnallit zerlegte, kam das Chlorkalium zur Krystallisation und umschloss die Steinsalzkryställchen. Das Chlormagnesium wurde weiter geführt.

So ist nun auch die Bildung des Sylvin in Kalusz zu erklären. So viel die bisherigen Nachrichten ergeben, findet sich dort kein Carnallit mehr. Derselbe ist entweder durchwegs zerlegt worden, oder er ist vielleicht nur noch in tieferen Horizonten erhalten. (Anz. d. Wien. Akad. 1868, No. 3.)

---

2) Ueber das Verhalten des Kobaltchlorürs zum Wasser und die Farbenänderungen der Kobaltoxydulverbindungen in der Wärme.

Herr Dr. Josef Bersch giebt in einer der Wiener Akad. vorgelegten Abhandlung Nachricht über die Existenz von drei Hydraten des Kobaltchlorürs, welcher eine Beschreibung der Eigenschaften dieser Verbindungen folgt. Die Farbenänderung von roth in blau beim Erwärmen der Hydrate des Kobaltchlorürs ist nicht die Folge von Bildung des wasserfreien Salzes, wie bisher angenommen wurde, sondern sie tritt bei völlig ungeänderter chemischer Zusammensetzung schon bei sehr niederer Temperatur ein, worüber der experimentelle Beweis angegeben wird. Das Hydrat mit 6 Aeq. Wasser ändert mit der Farbe gleichzeitig die Krystallform. Die Farbenänderung findet auch bei selbst verdünnten Lösungen und auch bei vollkommen wasserfreien Verbindungen des Kobaldoxyduls statt. Vf. ist der Ansicht, dass bei dem Blauwerden der Verbindungen des Kobaltoxyduls dasselbe in eine andere Modification übergehe, welche keine rothen, sondern blaue Salze bildet, und diese bei gewissen Verbindungen nur in der Hitze, bei anderen auch bei gewöhnlicher Temperatur bestehen können. Besonders günstig wirkt hierbei das Vorhandensein eines basischen Körpers.

(Anz. d. Wien. Akad. 1868, No. 3.)

---

3) Die vorläufigen Resultate einer chemischen Untersuchung des Milchsaftes der Antiaris toxicaria

von Dr. J. E. de Vry und Dr. E. Ludwig sind der Wiener Akademie vorgelegt worden.

Der von der Provinz Banjuwanjie im südöstlichen Theile der Insel Java herstammende Milchsaft ist weiss mit einem Stich ins Gelbliche, sein spec. Gew. = 1,06. Beim Abdampfen zur Trockene hinterlässt er 37,9 p.C. eines dunklen Harzes.

Die Verarbeitung des eingedampften Milchsaftes geschah durch aufeinanderfolgendes Ausziehen mit Steinöl (vom Kochpunkte 50—60° C.) und absolutem Alkohol, dabei blieben in diesen Flüssigkeiten etwa 47 p.C. ungelöst.

Der Auszug mit Steinöl enthält: ein krystallisirtes und ein amorphes Harz, einen kautschukartigen Körper, Fett (enthaltend Oelsäure, Palmitinsäure und Stearinsäure).

Der alkoholische Auszug enthält: Antiarin, eine organische Säure und einen zuckerartigen Körper.

Der unlösliche Rückstand besteht zum grössten Theile aus einem Eiweisskörper, wahrscheinlich Pflanzencaseïn.

Seiner chemischen Natur nach ist das Antiarin ein Glykosid, es zerlegt sich beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure in ein gelbes Harz und Zucker.

Zusammensetzung im Mittel von fünf Analysen:

C	61,2
H	8,1
O	30,7
	100,0

Das krystallisirte Antiarharz, welches in federartig verzweigten seidenglänzenden Krystallen aus seinen Lösungen erhalten wird, unterscheidet sich sowohl in seinen chemischen als physikalischen Eigenschaften von dem durch Mulder als Antiarharz beschriebenen Körper.

Zusammensetzung im Mittel von drei Analysen:

C	83,9
H	11,9
O	4,2
	100,0

(Anz. d. Wien. Akad.)

4) Ueber die Gallenfarbstoffe.

Professor Dr. Maly in Olmütz hat der Wien. Akad. den ersten Theil seiner Untersuchungen hierüber mitgetheilt.

Es wird darin zunächst das Material erörtert, die Darstellung des Cholepyrrhins und dessen Eigenschaften beschrieben, und für letzteres die Formel $\text{Є}_{16}H_{18}N_2\Theta_3$ bestätigt.

Das Cholepyrrhin giebt eine Verbindung mit Wasser, ein eigenthümliches Hydrat, das nur bei niedriger Temperatur existirt.

Ausführlich wird die Biliverdinbildung erörtert und gezeigt, dass es namentlich drei Reihen von Reagentien giebt, unter deren Einfluss das Cholepyrrhin in Biliverdin übergeht; diese sind: 1) Säuren, 2) Alkalien, 3) Brom und Jod. Die beiden ersten bedingen die Biliverdinbildung durch directe Aufnahme von Sauerstoff; Brom und Jod wirken oxydirend auf Cholepyrrhin wie sonst durch Wasserzerlegung. Es wird durch eine Reihe von Versuchen dargethan, dass es bei Einwirkung der zwei ersten Reihen von Reagentien wirklich der atmosphärische Sauerstoff ist, welcher aufgenommen wird, und dass diese Menge 1 Atom beträgt. Ausserdem wirken oxydirend auf Cholepyrrhin Platinschwamm und Bleisuperoxyd, und bewirkt namentlich letzteres sehr rasch die Umwandlung von Cholepyrrhin in Biliverdin.

Die Eigenschaften und Löslichkeitsverhältnisse des Biliverdins sind ausführlich untersucht; die Formel desselben ist entweder $\text{Є}_{16}H_{18}N_2\Theta_4$ oder $\text{Є}_{16}H_{20}N_2\Theta_5$, je nachdem ausser dem Sauerstoff auch noch ein Molekül Wasser aufgenommen wird oder nicht. Sie konnte wegen Mangels an Material noch nicht mit Sicherheit festgestellt werden.

Von grossem Interesse ist die Einwirkung des Broms in verdünnter alkoholischer Lösung auf das Cholepyrrhin; dieselbe bleibt nämlich nicht bei der Bildung von Biliverdin stehen, sondern giebt weiterhin prachtvoll gefärbte blaue, violette und rothe Körper und schliesslich eine weinrothe Flüssigkeit, also Körper von jenen Eigenschaften, wie sie bei der Gallenfarbprobe die verschiedenen Ringe bildend von oben herab einander folgen. In dieser Reaction hat man demnach

ein werthvolles Mittel, die weiteren Oxydationsproducte des Cholepyrrhins zu fixiren und in grösserer Menge rein darzustellen. Dass diese verschiedenartigen Körper wirklich eine mehrgliedrige an Sauerstoff zunehmende Reihe bilden, wurde constatirt durch die Untersuchung des Endproductes, das um sehr viel sauerstoffreicher ist, als die beiden ersten Glieder, das Cholepyrrhin und Biliverdin.

Die Bromwirkung bildet zugleich ein empfindliches Reagens auf die Gallenfarbstoffe und gestattet den Farbenwechsel der Gmelin'schen Probe im Grossen einem ganzen Auditorium zu demonstriren.

Ferner werden noch die Absorptionsspectren der Gallenfarbstoffe (Cholepyrrhin und Biliverdin) beschrieben.

(Anz. d. Wien. Akad.)

---

5) Das Diamylamin und Triamylamin

erhält man nach D. Silva (Compt. rend. t. 64, p. 1299) gleichzeitig neben Amylamin bei der Bereitung des letzteren nach dem von Würtz*) angegebenen Verfahren. Nachdem bei 95° das Amylamin übergegangen ist, steigt der Siedepunkt schnell bis auf 178°, bei welcher Temperatur eine ölige Flüssigkeit übergeht von schwachem Ammoniakgeruch, die so wenig in Wasser löslich ist, dass rothes Lakmuspapier kaum gebläut wird. Die Flüssigkeit löst sich in Alkohol und Aether und giebt mit verdünnter Salzsäure eine weisse Masse. Bei 0° hat sie das spec. Gew. 0,7825. Die Analyse zeigte, dass die Flüssigkeit aus Diamylamin bestand, das Platindoppelsalz bildet gelbrothe rhombische Krystalle, die wenig in heissem Wasser, dagegen leicht in Alkohol und Aether löslich sind. Das Golddoppelsalz bildet citronengelbe Blättchen, nur schwer in heissem Wasser, dagegen leicht in Alkohol und Aether löslich. Sowohl Platin- als auch das Goldsalz geben bei der Analyse dem Diamylamin entsprechende Zahlen. . . . .

Nachdem bis 180° das Diamylamin übergegangen war, stieg das Thermometer bis auf etwa 205°, wobei eine dem Diamylamin in den Eigenschaften ähnliche Flüssigkeit über-

*) Dies. Journ. 48, 241.

ging. Auch ihre chlorwasserstoffsaure Verbindung gab mit Platinchlorid eine krystallisirte Verbindung. Da die Zahlen, welche bei der Analyse der beiden Substanzen erhalten werden, ziemlich mit der Formel des Triamylamin übereinstimmen, so glaubt der Vf., dass diese Flüssigkeit unreines Triamylamin darstellt.

---

6) Ueber die Bestimmung der Phosphorsäure und des Stickstoffs in Düngemitteln

giebt A. Baudrimont einige Notizen (Compt. rend. t. **64**, p. 1279). Löst man die Asche von peruanischem Guano in verdünnter Salpetersäure und fällt nach dem Filtriren durch Ammoniak, so erhält man allen Kalk als dreibasich phosphorsaures Salz; dagegen kann noch Phosphorsäure aus Mangel an Kalk in Lösung bleiben, wie man sich durch folgende Probe überzeugen kann. Filtrirt man nämlich die ammoniakalische Flüssigkeit und fügt zu dieser etwas salpetersauren Kalk, so entsteht von Neuem ein Niederschlag von dreibasisch-phosphorsaurem Kalk. Man muss also bei der Bestimmung der Phosphorsäure im Peruguano als dreibasische Kalkverbindung stets ein Kalksalz zufügen, bevor man mit Ammoniak fällt.

Der Peruguano enthält flüchtiges kohlensaures Ammoniak, welches sich, wie man durch die Stickstoffbestimmung findet, beim Trocknen des Guano verflüchtigt. Enthält der gewöhnliche Guano 0,16 Stickstoff, so enthält der getrocknete nur etwa 0,12.

Die Kenntniss dieser Thatsache ist für den Landwirth von Nutzen, welcher diesen Stickstoff durch Zusatz von schwefelsauren Kalk zum Guano fixiren kann. Kohlensaures Ammoniak und schwefelsaurer Kalk zersetzen sich gegenseitig und das entstehende schwefelsaure Ammoniak ist nicht flüchtig.

XXVIII.

Ueber eine neue Reihe von Isomeren der Nitrile.

Von

A. W. Hofmann.

(Ber. d. Berl. Akad. d. Wissensch.)

I.

Wenn wir uns die typische Umbildung, welche die Blausäure unter dem Einflusse des Wassers erleidet, in ihren Homologen vollzogen denken, so lässt sich annehmen, dass dieselbe in zwei wesentlich von einander verschiedenen Formen auftreten könne.

In dieser typischen Reaction sehen wir das Blausäuremolekül die Elemente des Wassers sich aneignen, um schliesslich in Ameisensäure und Ammoniak überzugehen, und es wird daher die kohlenstoffhaltige Atomgruppe, welche wir in den Homologen der Blausäure als Wasserstoff vertretend auffassen, in der Spaltung dieser Homologen in Verbindung, entweder mit der Ameisensäure oder mit dem Ammoniak aus dem Molekül austreten müssen. Um ein Beispiel anzuführen: Bei der Umbildung des einfachsten Homologen der Blausäure, des Cyanmethyls, unter dem Einflusse des Wassers kann die Methylgruppe entweder in der Form von Methylameisensäure, d. h. Essigsäure, oder aber in der Form von Methylammoniak oder Methylamin ausgeschieden werden. Die Beziehung beider Reactionen zur Umbildung der Blausäure selbst und ihre Abweichungen von einander spiegeln sich in folgenden Gleichungen:

$$\underbrace{CHN}_{\text{Blausäure}} + 2H_2O = \underbrace{CH_2O_2}_{\text{Ameisensäure}} + H_3N$$

$$1.\quad \underbrace{C_2H_3N}_{\text{Cyanmethyl}} + 2H_2O = \underbrace{C_2H_4O_2}_{\text{Methylameisensäure}} + H_3N$$

$$2.\quad \underbrace{C_2H_3N}_{\text{Cyanmethyl}} + 2H_2O = \underbrace{CH_2O_2}_{\text{Ameisensäure}} + \underbrace{CH_5N.}_{\text{Methylamin}}$$

Die erste dieser beiden Umbildungsweisen ist den Chemikern aus zahlreichen Beispielen bekannt. Man beob-

achtet sie in der Gruppe der Cyanwasserstoffsäure-Aether oder Nitrile, deren Entdeckung wir Pelouze, deren genauere Erkenntniss wir den Arbeiten von Kolbe und Frankland einerseits und den Untersuchungen von Dumas, Malaguti und Le Blanc andererseits verdanken.

Einige Versuche, mit welchen ich in den letzten Wochen beschäftigt gewesen bin, haben mir gezeigt, dass auch die zweite Umbildungsweise nicht weniger häufig vorkommt, obwohl sie bis jetzt von den Chemikern kaum beobachtet worden ist.

Ich finde nämlich, dass einem jeden der bisher bekannten Cyanwasserstoffsäure-Aether oder Nitrile, ein zweiter Körper von ganz gleicher Zusammensetzung aber durchaus verschiedenen Eigenschaften entspricht und dass sich diese neuen Körper unter dem Einflusse des Wassers scharf nach der in der letzten Gleichung verzeichneten Reaction umsetzen.

Ein glücklicher Versuch hat mich zu der Entdeckung dieser eigenthümlichen Körpergruppe geführt. In einer Vorlesung wollte ich meinen Zuhörern die merkwürdige und im Sinne moderner Anschauungsweisen so lehrreiche Bildung der Blausäure aus Ammoniak und Chloroform zeigen, welche Herr Cloëz kennen gelehrt hat. Diese Bildung geht aber, wenn die beiden Körper allein aufeinander wirken, nur bei hoher Temperatur und unter Druck mit Sicherheit von Statten. Um sie abzukürzen und für einen Vorlesungsversuch umzugestalten, hatte ich, damit die gebildete Blausäure fixirt werde, die Mischung mit etwas Kali versetzt und war erfreut, schon nach einmaligem Aufkochen aus der Lösung eine reichliche Fällung von Berlinerblau zu erhalten. Die Leichtigkeit, mit welcher sich auf diese Weise die Verwandlung des Ammoniaks vollendet, liess mich später diesen Versuch mit verschiedenen Ammoniakabkömmlingen, und zumal mit mehreren Monaminen wiederholen, und ich war erstaunt, in einem jeden Falle eine sehr lebhafte Reaction eintreten zu sehen, in welcher sich Dämpfe von höchst eigenthümlichem, fast überwältigenden, mehr oder weniger an Blausäure erinnernden Geruch entwickelten. Nach einigen Versuchen gelang es mir diese Körper

zu isoliren. Die so gebildeten Verbindungen sind die Isomeren der bisherigen Nitrile.

Bei der Masse von Verbindungen, welche diese Versuche in Aussicht stellten, schien es vor Allem wichtig, die neue Reaction in einer speciellen Reihe durch genaue Versuche zu präcisiren. Wegen der Leichtigkeit, das nöthige Material zu beschaffen, sowie aus alter Vorliebe habe ich die Versuche zunächst in der Phenylreihe ausgeführt. Darstellung und Haupteigenschaften des Phenylkörpers mögen hier kurz Platz finden.

Cyanphenyl. Eine Mischung von Anilin, Chloroform und einer alkoholischen Lösung von Kalihydrat liefert bei der Destillation eine Flüssigkeit von penetrantem, aromatischen Geruche. Die Dämpfe dieser Flüssigkeit erzeugen auf der Zunge einen höchst charakteristischen bittern Geschmack und üben, wie die Blausäure, besonders im Schlunde eine erstickende Wirkung aus. Wird diese Flüssigkeit der Destillation unterworfen, so geht zunächst Alkohol und Wasser über, und es wird schliesslich ein Oel gewonnen, welches neben dem neuen Producte immer noch eine grosse Menge von Anilin enthält. Durch Behandlung mit Oxalsäure wird letzteres in Oxalat verwandelt, nach dessen Abscheidung der riechende Körper als braunes Oel zurückbleibt. Durch Kalihydrat entwässert und durch Destillation gereinigt, stellt sich dasselbe als eine bewegliche, im durchfallenden grünlich gefärbte, im auffallenden Lichte blaue Flüssigkeit dar. Die Farbe ist selbst bei der Destillation im Wasserstoffstrom permanent. Die Analyse des blauen Oeles führt genau zu der Formel:

$$C_7H_5N.$$

Der Körper hat also die Zusammensetzung des von Fehling entdeckten Benzonitrils, mit dem es aber kaum eine einzige Eigenschaft gemein hat. Ich will das Oel, um es von Benzonitril zu unterscheiden, provisorisch mit dem Namen *Cyanphenyl* bezeichnen, ohne im Augenblicke irgend welche Ansicht über seine Constitution aussprechen zu wollen. Die Bildung des Cyanphenyls aus Anilin und Chloroform ist eine sehr einfache und in der Gleichung

$$\underbrace{C_6H_7N}_{\text{Anilin}} + \underbrace{CHCl_3}_{\text{Chloroform}} = \underbrace{C_7H_5N}_{\text{Cyanphenyl}} + 3HCl$$

gegeben.

Das Cyanphenyl lässt sich nicht ohne Zersetzung verflüchtigen. Bei der Destillation erhält sich die Temperatur eine kurze Zeit lang constant bei 167°, welche Temperatur als der Siedepunkt des Cyanphenyls gelten darf, dann steigt das Quecksilber im Thermometer rasch bis auf 230°; es destillirt eine braune nicht mehr riechende Flüssigkeit über, welche beim Erkalten zu einer prachtvollen, durch Alkohol leicht zu reinigenden, allein noch nicht untersuchten Krystallmasse erstarrt. Das Cyanphenyl zeichnet sich durch die Leichtigkeit aus, mit welcher es sich mit anderen Cyaniden vereinigt; besonders schön krystallisirt die Verbindung, welche es mit dem Cyansilber bildet. Höchst charakteristisch ist sein Verhalten gegen Säuren. Während es von den Alkalien kaum angegriffen wird, verändert es sich schon bei der Berührung selbst mit verdünnten Säuren; bei der Einwirkung concentrirter Säure geräth die Mischung ins Sieden, und die Flüssigkeit enthält nach dem Erkalten nur noch Ameisensäure und Anilin.

$$\underbrace{C_7H_5N}_{\text{Cyanphenyl}} + 2H_2O = \underbrace{CH_2O_2}_{\text{Ameisensäure}} + \underbrace{C_6H_7N.}_{\text{Anilin}}$$

Das isomere Benzonitril wird, wie bekannt, von Säuren nur langsam angegriffen, durch Alkalien aber rasch in Benzoësäure und Ammoniak verwandelt.

$$\underbrace{C_7H_5N}_{\text{Benzonitril}} + 2H_2O = \underbrace{C_7H_6O_2}_{\text{Benzoësäure}} + H_3N.$$

Der Uebergang des Benzonitrils in Benzoësäure, sowie überhaupt die Umbildung der Nitrile in die zugehörigen Ammoniaksalze findet nicht in *einem* Sprunge statt. Durch Fixirung von einem Wassermolekül verwandelt sich das Benzonitril in Benzamid.

$$\underbrace{C_7H_5N}_{\text{Benzonitril}} + H_2O = \underbrace{C_7H_7NO.}_{\text{Benzamid}}$$

Entsprechende Mittelglieder fehlen auch in der isomeren Reihe nicht. In dem vorliegenden Falle tritt das wohlbekannte Phenylformamid oder Formanilid als Zwischenglied auf:

$$\underbrace{C_7H_5N}_{\text{Cyanphenyl}} + H_2O = \underbrace{C_7H_7NO.}_{\text{Phenylformamid}}$$

Allein neben dem Phenylformamid figurirt in dieser Reihe ein zweites Zwischenproduct, welches unter den Abkömmlingen des Benzonitrils noch nicht nachgewiesen wurde *). Es ist diess die schon vor längerer Zeit von mir unter dem Namen *Methenyldiphenyldiamin* beschriebene, wohl charakterisirte organische Base, welche sich als eine Verbindung von Cyanphenyl mit Anilin auffassen lässt. Die Veränderungen, die das Cyanphenyl unter der Einwirkung des Wassers erleidet, vollenden sich demnach in folgender symmetrischen Reihenfolge:

$$\underbrace{C_{14}H_{10}N_2}_{\text{2 Mol. Cyanphenyl}} + 2H_2O = \underbrace{CH_2O_2}_{\text{Ameisensäure}} + \underbrace{C_{13}H_{12}N_2}_{\text{Methenyldiphenyldiamin}}$$

$$\underbrace{C_{13}H_{12}N_2}_{\text{Methenyldiphenyl-}} + H_2O = \underbrace{C_7H_7NO}_{\text{Phenylformamid}} + \underbrace{C_6H_7N}_{\text{Anilin}}$$

$$\underbrace{C_7H_7NO}_{\text{Phenylformamid}} + H_2O = \underbrace{CH_2O_2}_{\text{Ameisensäure}} + \underbrace{C_6H_7N.}_{\text{Anilin}}$$

Ein Blick auf diese Reihe von Formeln zeigt, dass sich die Auflösung des Cyanphenyls in völlig analoger Weise abwickelt wie die des Cyansäurephenyläthers, welche ich schon vor längerer Zeit untersucht habe.

$$\underbrace{C_{14}H_{10}N_2O_2}_{\text{2 Mol. Cyansäurephenyläther}} + 2H_2O = \underbrace{CH_2O_3}_{\text{Kohlensäurehydrat}} + \underbrace{C_{13}H_{12}N_2O}_{\text{Diphenylharnstoff}}$$

*) In seiner letzten Arbeit hat sich Gerhardt mit der Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf die Amide beschäftigt. Unter den von ihm dargestellten Verbindungen, welche in den von Cahours veröffentlichten hinterlassenen Fragmenten beschrieben sind, ist ein durch Behandlung von Benzanilid mit Phosphorpentachlorid gewonnenes Chlorid $C_{13}H_{10}NCl$. Durch die Einwirkung des Ammoniaks verwandelt sich dieses Chlorid in einen krystallinischen Körper. Es kann kaum bezweifelt werden, dass dieser Körper die dem Methenyldiphenyldiamin isomere Verbindung darstellt:

$$C_{13}H_{10}NCl + H_3N = C_{13}H_{12}N_2 + HCl.$$

$$\underbrace{C_{13}H_{12}N_2O}_{\text{Diphenylharnstoff}} + H_2O = \underbrace{C_7H_7NO_2}_{\text{wasserfreies Anilincarbonat}} + \underbrace{C_6H_7N}_{\text{Anilin}}$$

$$\underbrace{C_7H_7NO_2}_{\text{wasserfreies Anilincarbonat}} + H_2O = \underbrace{CH_2O_3}_{\text{Kohlensäure-hydrat}} + \underbrace{C_6H_7N.}_{\text{Anilin}}$$

Schliesslich will ich noch bemerken, dass ich das Chloroform auf Aethylamin, Amylamin und Toluidin habe einwirken lassen und bei diesen Versuchen, wie zu erwarten stand, ganz analoge Erscheinungen beobachtet habe. Ich behalte mir vor, weitere Mittheilungen über die Ergebnisse dieser Versuche zu machen. Ueberhaupt stellt die Einwirkung des Chloroforms auf andere Aminklassen, namentlich auf die Diamine und Triamine, sowie auf die entsprechenden Amide und vielleicht selbst auf einige der natürlichen Alkaloide eine reiche Ernte neuer Verbindungen in Aussicht. Endlich wird sich die neue Reaction auch wohl mit den höheren Homologen des Chloroforms ausführen lassen.

Die Erforschung einiger Glieder dieser Kette von Verbindungen, deren Zusammensetzung und Eigenschaften die Theorie im Voraus bezeichnet, beabsichtige ich zum Gegenstande einer besonderen Abhandlung zu machen.

II.

In dem vorhergehenden Abschnitte habe ich die Akademie auf eine neue Klasse von Körpern gelenkt, welche sich unter geeigneten Bedingungen durch die Einwirkung des Chloroforms auf die primären Monamine bilden. Ich habe ferner etwas umfassendere Angaben über ein Glied dieser neuen Klasse, über das Cyanphenyl mitgetheilt, dessen Studium mich bisher fast ausschliesslich in Anspruch genommen hat.

Seitdem habe ich mich etwas näher mit diesen Körpern beschäftigt, welche mir in der That in dem Maasse lieber geworden sind, als sich meine Bekanntschaft mit ihnen erweitert hat.

Aus einem scharfgezeichneten Bildungsprocesse hervorgehend, von ganz unerwarteten Eigenschaften, stabil unter

gewissen Verhältnissen, veränderlich unter anderen, durch eine Reactionsfähigkeit ausgezeichnet, wie sie nicht mannigfaltiger gedacht werden kann, vereinigen diese Körper alle Bedingungen, welche zu einer umfassenderen Arbeit einladen.

Ich befinde mich also auf der Schwelle einer längeren Untersuchung und muss die Akademie um Erlaubniss bitten, ihr die Ergebnisse derselben fragmentarisch und in der Reihenfolge mittheilen zu dürfen, in welcher sie sich bieten werden.

Cyanäthyl. Nachdem ich in der Phenylreihe die allgemeinen Charaktere der Reaction festgestellt hatte, musste sich meine Aufmerksamkeit naturgemäss der Aethylreihe zulenken.

Zu diesem Ende war vor Allem Aethylamin in grösserer Menge zu beschaffen.

Glücklicherweise stand mir hier, wie so oft in früheren Fällen, die Mitwirkung meines Freundes, des Herrn E. C. Nicholson in London zur Seite. Mit einem Interesse an meinen Untersuchungen, für welches ich ihm nicht genug dankbar sein kann, hat Herr Nicholson in einem seiner grossen Autoclaven nicht weniger als 20 Kilogramm Jodäthyl der Einwirkung des Ammoniaks unterworfen und die in diesem Process gebildeten Aethylammoniumsalze zu meiner Verfügung gestellt. Trennung und Reinigung dieser Salze lässt sich ohne Schwierigkeit bewerkstelligen *).

So war ich denn durch die glückliche Allianz der Wissenschaft und Industrie, welche unsere Zeit bezeichnet, im Stande, die Versuche in der Aethylreihe in ziemlich grossem Maassstabe auszuführen.

Versetzt man eine alkoholische Lösung von Aethylamin

*) Bei der Trennung der Aethylbasen mittelst Oxalsäureäthers, welche Herr Carrington Bolton aus New-York im hiesigen Laboratorium für mich hat ausführen wollen, erhält man das Aethylamin in der Form des schönkrystallisirten Diäthyloxamids. Ich bewahre das Aethylamin gewöhnlich in Gestalt dieser Oxalylverbindung auf. Für den vorliegenden Fall war es nur nöthig, diese Verbindung mit alkoholischer Kalilösung zu destilliren, um die für den Versuch erforderliche alkoholische Lösung von Aethylamin zu erhalten.

mit Chloroform und giesst die Mischung in eine Retorte, welche gepulvertes Kalihydrat enthält, so geräth die Flüssigkeit in heftiges Sieden und es destillirt ein Körper, dessen Geruch Alles überbietet, was die Chemie der Stickstoffverbindungen in dieser Beziehung bisher geleistet hat. Das Destillat enthält neben dem riechenden Körper noch Aethylamin, Chloroform, Alkohol und Wasser, und es bedarf einer grossen Reihe von Destillationen, um das Cyanäthyl aus diesem Gemenge zu isoliren. Da letzteres ziemlich flüchtig ist, so wird das häufige Fractioniren eine sehr peinliche Operation, und mehr als einmal, während ich mich mit diesen Versuchen beschäftigte, ist mein Laboratorium beinahe unzugänglich gewesen. Mit dem Thermometer auf 30° schien es zweckmässig, diese Untersuchung für den Augenblick zu unterbrechen und die Reindarstellung des Cyanäthyls auf eine kühlere Jahreszeit zu verschieben.

Ich war gleichwohl begierig, ein dem Cyanäthyl homologes Glied dieser Körpergruppe schon jetzt im Zustande der Reinheit zu gewinnen, um seine Eigenschaften mit denen des Cyanphenyls zu vergleichen. Die glücklichen Grenzen zwischen denen die Siedepunkte der Amylverbindungen liegen, liess mich den Versuch in der Amylreihe wiederholen.

Cyanamyl. Das Amylamin erleidet in der That unter dem Einflusse des Chloroforms genau dieselbe Umwandlung, welche ich bei dem Anilin beobachtet habe. 1 Mol. Amylamin und 1 Mol. Chloroform enthalten die Elemente von 1 Mol. Cyanamyl und 3 Mol. Chlorwasserstoffsäure.

$$\underbrace{C_5H_{13}N}_{\text{Amylamin}} + \underbrace{CHCl_3}_{\text{Chloroform}} = \underbrace{C_6H_{11}N}_{\text{Cyanamyl}} + 3HCl.$$

Das Cyanamyl ist eine farblos-durchsichtige, auf Wasser schwimmende, in Alkohol und Aether lösliche Flüssigkeit von bewältigendem aromatischen aber gleichzeitig an Blausäure erinnernden Geruch. Der Dampf besitzt in noch höherem Grade als der des Cyanphenyls die Eigenschaft, auf der Zunge einen unerträglich bitteren Geschmack und im Schlunde eine kratzende, erstickende Empfindung hervorzurufen. Das Cyanamyl lässt sich ohne Zersetzung destilliren; sein Siedepunkt

liegt bei 137°, also beiläufig 8° niedriger als der Siedepunkt des ihm isomeren Capronitrils. Auch der Siedepunkt des Cyanphenyls ist niedriger als der des mit ihm isomeren Benzonitrils. In seinem Verhalten gegen Alkalien und Säuren gleicht das Cyanamyl ebenfalls dem Cyanphenyl. Von den Alkalien wird es nur wenig angegriffen, von den Säuren augenblicklich verändert. Mit concentrirter Salzsäure erfolgt die Reaction mit explosiver Heftigkeit. Nach dem Aufsieden enthält die Flüssigkeit nur noch Amylamin und Ameisensäure.

$$\underbrace{C_6H_{11}N}_{\text{Cyanamyl}} + 2H_2O = \underbrace{CH_2O_2}_{\text{Ameisensäure}} + \underbrace{C_5H_{13}N}_{\text{Amylamin}}.$$

Um diese Gleichung durch eine Zahl zu fixiren, habe ich die Reaction durch verdünnte Schwefelsäure eingeleitet, die Ameisensäure überdestillirt und zunächst in das Natriumsalz und endlich in das Silbersalz verwandelt. Der Rückstand in der Retorte lieferte auf Zusatz von Alkali eine reichliche Menge Amylamin, dessen Natur durch die Analyse des Platinsalzes, dessen Identität mit der aus dem Amylcyanat entstehenden Base durch die Bestimmung des Siedepunktes festgestellt wurde. Allein auch hier wie in der Phenylreihe findet der Uebergang nicht direct statt; es existiren die dem Phenylformamid und dem Methenyldiphenyldiamin entsprechenden Verbindungen; ich habe sie indessen noch nicht im Zustande der Reinheit darstellen können.

Dem in der vorstehenden Notiz beschriebenen Körper habe ich bis auf Weiteres den Namen *Cyanamyl* beigelegt. Denselben Namen hat bisher auch die durch die Einwirkung von amylschwefelsaurem Kalium auf Cyankalium entstehende Verbindung getragen. Da jedoch der letztere Körper in Folge seiner Spaltung in Capronsäure und Ammoniak mit Recht auch den Namen *Capronitril* beansprucht, so glaubte ich vor der Hand wenigstens das neue Product durch den Namen *Cyanamyl* unterscheiden zu dürfen.

Mit der Untersuchung des Cyanamyls und Cyanphenyls war die Bildung einer Gruppe von mit den Nitrilen isomeren Verbindungen sowohl für die gewöhnlichen Alkohole als auch für die Phenole festgestellt. Ich habe für den Augenblick

das Studium der anderen Glieder dieser Gruppe nicht weiter verfolgt, da andere ungleich interessantere Fragen auf Beantwortung harren.

Die Existenz einer neuen der Cyanwasserstoffsäure homologen Reihe von Verbindungen stellt die Existenz auch einer dem Cyan homologen Gruppe von Körpern in Aussicht. Die Bildung dieser Verbindungen muss in ganz ähnlicher Weise erfolgen, wenn man das Chloroform auf die Diamine einwirken lässt. Aus dem Aethylendiamin würde sich auf diese Weise das Dicyanäthylen erzeugen.

$$\underbrace{C_2H_8N_2}_{\text{Aethylendiamin}} + \underbrace{2CHCl_3}_{\text{Chloroform}} = \underbrace{C_4H_4N_2}_{\text{Dicyanäthylen}} + 6HCl.$$

Ich bin im Augenblick mit diesen Versuchen beschäftigt und werde nicht ermangeln, die Akademie von dem Ergebniss derselben in Kenntniss zu setzen.

III.

Die durch die Einwirkung des Chloroforms auf die primären Monamine entstehenden Cyanüre zeigen bei aller Verschiedenheit gleichwohl eine ausserordentliche Aehnlichkeit mit den Nitrilen, welches sich namentlich in dem Verhalten beider Körperclassen unter dem Einflusse des Wassers ausspricht. Die Aehnlichkeit ihrer Verwandlungen musste naturgemäss den Gedanken anregen, die Cyanüre auf demselben Wege zu erhalten, welchen man zur Erzeugung der Nitrile einschlägt. Wenn man im Stande ist, das Capronitril, welches sich bei der Einwirkung des Wassers in Capronsäure und Ammoniak zersetzt, durch Entwässerung mittelst Phosphorsäure aus capronsaurem Ammoniak wieder darzustellen, so lag die Idee nicht ferne, zu versuchen, ob sich das Cyanamyl, welches unter dem Einflusse des Wassers in Ameisensäure und Amylamin zerlegt wird, nicht auf ähnliche Weise, nämlich durch die Einwirkung wasserentziehender Agentien auf das ameisensaure Amylamin werde erhalten lassen. Mit der Darstellung des Cyanamyls durch Dehydratation wäre eine allgemeinere Auffassung der Cyanüre und Nitrile gegeben gewesen. Cyanamyl und Capronitril würden sich dann als die Endglieder einer Reihe von Isomeren dargestellt

haben, zwischen denen alsbald eine ganze Anzahl intermediärer Verbindungen sichtbar ward. Diese intermediären Verbindungen mussten sich bilden durch Wasserentziehung aus dem essigsauren Butylamin, dem propionsauren Propylamin, dem buttersauren Aethylamin und endlich dem valeriansauren Methylamin.

$$\left.\begin{array}{r} CH_2O_2 + C_5H_{13}N \\ C_2H_4O_2 + C_4H_{11}N \\ C_3H_6O_2 + C_3H_9N \\ C_4H_8O_2 + C_2H_7N \\ C_5H_{10}O_2 + CH_5N \\ C_6H_{12}O_2 + H_3N \end{array}\right\} = 2H_2O + C_6H_{11}N.$$

Es ist mir bis jetzt noch nicht gelungen, diese Reactionen durch den Versuch zu verwirklichen. Die wasserfreie Phosphorsäure, welche mit bewunderungswerther Präcision auf die Ammoniaksalze einwirkt, veranlasst, auf die Salze der primären Monamine, und zumal der aromatischen, einwirkend, tiefergehende Veränderungen. Wahrscheinlich wird der Versuch besser gelingen, wenn man statt der Salze der primären Monamine die entsprechenden Monaminamide anwendet.

Wie dem aber auch sein möge, soviel steht fest, dass die Einwirkung des Chloroforms auf die primären Monamine weit davon entfernt ist, die einzige Reaction zu sein, in der sich die besprochenen Cyanüre bilden. Man braucht in der That nur einen Blick auf die Literatur der Cyanverbindungen zu werfen, um alsbald zu erkennen, dass die Chemiker, denen wir die Kenntniss der gewöhnlichen Cyanwasserstoffsäureäther verdanken, auch die neuen Cyanverbindungen in Händen gehabt haben.

Jedermann, der ein Gemenge von methyl-, äthyl- oder amylschwefelsaurem Salze mit Cyankalium destillirt hat, erinnert sich des furchtbaren Geruchs, welchen das rohe Destillat besitzt, und welcher in dem Maasse verschwindet, als die gebildeten Cyanwasserstoffsäure-Aether reiner und reiner werden, zumal nach dem man sie zur Entfernung von Ammoniak mit Säuren und von Cyanwasserstoffsäure mit Quecksilberoxyd behandelt hat. Dumas, Malaguti und Le Blanc

machen wiederholt auf den unerträglichen Geruch aufmerksam, welchen die mit Hülfe von Cyankalium dargestellten Verbindungen besitzen, während die durch die Einwirkung der wasserfreien Phosphorsäure auf die Ammoniaksalze gewonnenen Körper sehr angenehm aromatisch riechen.

In einer gemeinschaftlich mit Herrn Buckton ausgeführten Arbeit über die Einwirkung der Schwefelsäure auf die Amide und Nitrile habe ich selber Gelegenheit gehabt, das Cyanmethyl (Acetonitril) sowie das Cyanäthyl (Propionnitril) mehrfach aus methyl- und äthylschwefelsauren Salzen und Cyankalium darzustellen. In der Beschreibung unserer Versuche erwähnen wir der schauderhaft riechenden Körper, welche sich in diesen Reactionen bilden, auf deren Isolirung wir aber, da sie in zu geringen Mengen entstehen, verzichten mussten.

Eine sehr wesentliche Erweiterung hat die Kenntniss dieser Körper durch die Untersuchungen von E. Meyer*) erhalten. Dieser Chemiker hat sich ebenfalls mit dem Studium des Cyanäthyls beschäftigt, zu seiner Darstellung aber einen anderen Weg eingeschlagen. Bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Cyansilber erhielt derselbe neben Jodsilber eine wenig beständige Verbindung von Cyanäthyl mit Cyansilber, welche krystallisirte und die Zusammensetzung $AgCN,C_2H_5CN$ zeigte. Auf der braunen Masse, in welcher diese Doppelverbindung neben Jodsilber enthalten war, schwamm eine Flüssigkeit von unerträglichem Geruch, welche sich bei der Destillation als ein Gemenge erwies, aus dem kein Product von constantem Siedepunkt erhalten werden konnte. Durch Behandlung der Flüssigkeit mit einer Säure verschwand der widerliche Geruch und die Lösung enthielt nunmehr Aethylamin, welches durch die Analyse des Platinsalzes identificirt wurde. Man sieht, hier liegen sämmtliche Charaktere vor, welche den durch die Einwirkung des Chloroforms auf die primären Monamine gebildeten Cyanüren angehören, und es lässt sich nicht bezweifeln, dass Herr Meyer sowohl in der Cyansilberverbindung als auch in der gleichzeitig gebildeten

*) Dies. Journ. 67, 147.

Flüssigkeit das Aethylglied der isomeren Reihe von Cyanüren in den Händen gehabt hat.

Wenn so bemerkenswerthe Resultate unbeachtet geblieben sind, so lässt sich dieses nur dadurch erklären, dass Herr Meyer es unterlassen hat, das neben dem Aethylamin aus seinem Cyanür entstehende complementäre Product, die Ameisensäure, zu constatiren. Der Arbeit fehlte auf diese Weise der Stempel der Vollendung, und man begreift, wie im Uebrigen trefflich ausgeführte Versuche, von denen Herr Meyer selbst mit grosser Bescheidenheit sagt, dass sie nicht zum Abschlusse gekommen seien, dergestalt in Vergessenheit gerathen konnten, dass in den vielen seit ihrer Veröffentlichung verflossenen Jahren weder Herr Meyer selbst noch irgend ein anderer Chemiker die Untersuchung wieder aufgenommen hat.

Mit der Erforschung der durch die Einwirkung des Chloroforms auf die primären Monamine war auch für diese älteren Versuche ein erneutes Interesse gewonnen, und es schien aus mehr als einem Grunde wünschenswerth, dieselben in dem Lichte der inzwischen erworbenen Kenntnisse zu wiederholen.

Zu diesem Ende habe ich eine Anzahl von organischen Jodüren auf Cyansilber einwirken lassen.

Jodmethyl und Jodäthyl wirken bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam auf Cyansilber ein. In zugeschmolzenen Röhren auf 100° erhitzt, erfolgt alsbald Einwirkung, und nach Verlauf von mehreren Stunden ist die Reaction vollendet. Man hat alsdann eine braune harzige Masse, auf welcher eine gelbliche Flüssigkeit von dem charakteristischen Geruche der isomeren Cyanüre schwimmt.

Da sich nach einigen Vorversuchen die Reaction als eine etwas complicirte herausgestellt hatte und es nicht ganz leicht gewesen wäre, durch Digestion in geschlossenen Röhren das nöthige Material zu beschaffen, so wiederholte ich den Versuch in der Amylreihe, da zu erwarten stand, dass das höher siedende Jodamyl sich für den Angriff geeigneter erweisen würde. Meine Erwartung hat sich in erfreulicher Weise bestätigt. Ein Gemenge von 2 Mol. Cyansilber und 1 Mol. Jodamyl reagirt mit ausserordentlicher Heftigkeit bei dem Siede-

punkte des Jodamyls *). Es ist zweckmässig, die Operation nicht in allzu grossem Maassstabe vorzunehmen und sich sorgfältig gegen das auftretende Gas zu schützen, welches aus gleichen Volumen wasserfreier Blausäure und Amylen besteht, denen kleine Mengen des furchtbar riechenden Cyanamyls beigemengt sind. Ich habe den Versuch in einer Retorte ausgeführt, deren Hals in das untere Ende eines Kühlapparats befestigt war. Die Gase traten aus dem oberen Ende dieses Kühlapparats in ein System von Waschflaschen ein, von denen die erste leer und zur Aufnahme von übergerissenem Cyanamyl bestimmt war, während sich in der zweiten mit Wasser gefüllten, die Blausäure, in der dritten Brom und Wasser enthaltenden das Amylen verdichtete. Da der Versuch ziemlich häufig ausgeführt wurde, so habe ich während meiner Untersuchung ganz erkleckliche Mengen von Bromamylen auf diese Weise erhalten. Nach kurzer Digestion ist die Reaction vollendet und man hat nunmehr in der Retorte eine braune zähflüssige Masse, welche beim Erkalten nahezu erstarrt und neben Jodsilber eine Verbindung von Cyanamyl und Cyansilber enthält. Die Reaction ist also vorzugsweise nach der Gleichung

$$\underbrace{C_5H_{11}I}_{\text{Jodamyl}} + \underbrace{2AgCN}_{\text{Cyansilber}} = AgI + \underbrace{AgCN, C_5H_{11}CN}_{\text{Verb. v. Cyansilber mit Cyanamyl}}$$

verlaufen; gleichzeitig aber hat sich eine gewisse Menge des neugebildeten Cyanamyls nach der Gleichung

$$\underbrace{C_5H_{11}CN}_{\text{Cyanamyl}} = \underbrace{C_5H_{10}}_{\text{Amylen}} + \underbrace{CHN}_{\text{Blausäure}}$$

gespalten, und zwar eine um so grössere Menge, je mehr man im Grossen gearbeitet hat und die Reaction stürmisch geworden ist.

Es handelt sich nun darum, das Cyanamyl von dem Cyansilber und dem Jodsilber zu trennen. Ich habe bis jetzt kein

*) Ich habe auch die Einwirkung des Jodallyls auf das Cyansilber untersucht. Diese beiden Substanzen wirken mit explosiver Heftigkeit auf einander ein. Das Product besitzt den Geruch der übrigen in diese Classe gehörenden Körper.

anderes Mittel gefunden, als die braune Masse geradezu der Destillation zu unterwerfen. Die Zersetzung erfolgt erst bei ziemlich hoher Temperatur und liefert unter Blausäure- und Amylenentwickelung eine Flüssigkeit, welche bei der Rectification zwischen 50° und 200° siedet. Beim Fractioniren zeigt es sich, dass die ersten Portionen noch viel Amylen enthalten, während die höher siedenden aus fast geruchlosen Producten bestehen. Nach einigen Rectificationen zeigt die mittlere Fraction zwischen 135 und 137° einen constanten Siedepunkt; was bei dieser Temperatur übergeht, ist reines Cyanamyl, welches den charakteristischen Geruch der durch die Einwirkung des Chloroforms auf Amylamin entstehenden Verbindung besitzt und sich namentlich auf Zusatz von Salzsäure unter explosivem Aufsieden in Ameisensäure und Amylamin zersetzt. Mit den höher siedenden Producten habe ich bis jetzt nur wenige Versuche angestellt, allein Alles deutet darauf hin, dass sie eine gewisse Menge von Capronitril enthalten.

Aus den beschriebenen Versuchen erhellt unzweifelhaft, dass dieselben Cyanüre sowohl durch die Einwirkung des Chloroforms auf die primären Monamine als auch durch die Behandlung von Cyansilber mit Alkoholjodiden erhalten werden können.

Nach der letzten Methode bilden sich viele Nebenproducte, allein sie dürfte sich bei fortgesetzten Versuchen noch wesentlich vereinfachen lassen, auch hat sie den Vortheil, dass das Rohmaterial der Darstellung leichter zugänglich ist.

Jedenfalls verdient die Einwirkung der Alkoholjodide auf Silbersalze eine erneute Untersuchung, und es dürfte sich auch wohl noch in anderen Fällen herausstellen, dass die auf diesem Wege gebildeten Körper von den in den gewöhnlichen Reactionen erhaltenen verschieden sind.

Für die Versuche, mit denen ich eben beschäftigt bin, sind die angeführten Beobachtungen von besonderem Interesse, insofern sie die Darstellung der isomeren Cyanüre ohne Mitwirkung der primären Monamine erlauben, und wichtig sind sie zumal für die Erzeugung der Polycyanüre. Die Polyamine sind bis jetzt nur wenig oder gar nicht bekannt, während die

Polyjodüre, wie z. B. die Dijodüre des Methylens und Aethylens, sowie das Jodoform zu den zugänglichsten Substanzen gehören.

Wenn es mir bis jetzt noch nicht gelungen ist, das mit dem von Herrn Maxwell Simpson dargestellten isomere Aethylendicyanür $C_4H_4N_2$ darzustellen, so trägt der Mangel einer hinreichenden Menge von Aethylendiamin allein die Schuld. Ich werde jetzt versuchen, dieses Dicyanür durch die Einwirkung des Jodäthylens auf das Cyansilber zu gewinnen.

Schliesslich sei es mir noch gestattet, auf die Wahrscheinlichkeit der Existenz einer isomeren Reihe von Sulfocyanüren hinzuweisen. Bereits hat Herr Cloëz dargethan, dass die Einwirkung des Chlorcyans auf Kaliumäthylat die Bildung eines Aethylcyanats bedingt, dessen Eigenschaften von denen des von Herrn Würtz entdeckten vollkommen abweichen. Vergleicht man andererseits die Sulfocyanüre des Methyls und Aethyls mit denen des Allyls und Phenyls, so lässt sich nicht bezweifeln, dass wir hier den Repräsentanten zweier wesentlich verschiedener Körpergruppen gegenüberstehen, und dass die Glieder der Methyl- und Aethylreihe, welche dem Senföl und dem Sulfocyanphenyl entsprechen, noch zu entdecken sind. Versuche, mit denen ich eben beschäftigt bin, werden ermitteln, ob sich diese Körper nicht vielleicht durch die Einwirkung des Jodmethyls und des Jodäthyls auf das Schwefelcyansilber erhalten lassen.

Ich will diese Mittheilung nicht schliessen, ohne den Herren Dr. Sell und Dr. Pinner für die eifrige Hülfe zu danken, welche sie mir bei Anstellung der beschriebenen Versuche geleistet haben.

XXIX.

Ueber das Pflanzen-Caseïn oder Legumin.

Von

Prof. Dr. Ritthausen.

(Fortsetzung und Schluss von Bd. **103**, p. 216.)

III. Ueber den Einfluss der Mineralsalze der Samen bei der Auflösung des Legumins.

Man hat dem Legumin Löslichkeit in Wasser an sich zugeschrieben; indessen hat diese nach meinen Beobachtungen, so geringe Bedeutung, dass es unmöglich ist, damit den Gehalt der wässerigen Auszüge der Leguminosensamen an Legumin zu erklären. Die Samen der Erbsen, Bohnen, Linsen und anderer Leguminosen enthalten nur basisch phosphorsaure Salze und basisch phosphorsaures Kali ($3KO,PO_5$), ausserdem meist noch eine grössere oder geringere Menge Kali, welche mit organischen Körpern der Samen verbunden sein muss; man wird daher kein Bedenken tragen dürfen, die Lösung des Legumins von dem Gehalt an Kali und basisch phosphorsaurem Kali allein herzuleiten, wie es schon v. Liebig und Rochleder gethan haben. Ich habe, um neues Material zur Entscheidung hierüber herbeizuschaffen, die Flüssigkeiten, aus welchen Legumin gefällt worden war, mehrfach untersucht und, nachdem sie eingedampft und der Rückstand eingeäschert waren, die Menge der einzelnen Bestandtheile ihrer Aschen bestimmt.

Zu diesen Bestimmungen wurden natürlich nur die Fällungsflüssigkeiten genommen, bei welchen reines Wasser zum Extrahiren der Samen benutzt worden war. Die Flüssigkeit, wenn sie vollständig abfiltrirt und mit dem Waschwasser gemischt war, bestimmte man zunächst ihrem Volumen nach und nahm dann einen solchen Theil derselben zum Eindampfen und Einäschern, dass derselbe genau 100 Grm. Samen entsprach. — Aus der kohlehaltigen, in einer Platinschale bereiteten Asche löste man zunächst die alkalischen Salze mit warmem Wasser, brachte die Lösung derselben auf ein be-

stimmtes Volumen und nahm davon zu den einzelnen Bestimmungen entsprechende Mengen; der ungelöste Rückstand — hauptsächlich bestehend aus basisch phosphorsaurem Kalk und Magnesiasalz nebst etwas Kalisalz — wurde geglüht und gewogen und dann bekannter Weise analysirt.

Es muss bemerkt werden, dass *die meisten untersuchten Lösungen kein Natron* und *einige nur Spuren davon* (mit dem Spectralapparat geprüft) enthielten. Die Asche war immer frei von CO_2.

Ich stelle die Resultate im Folgenden übersichtlich zusammen:

In der Fällungsflüssigkeit von 100 *Grm. der Samen wurden gefunden*

		1) Gelbe Felderbsen a.	1) Gelbe Felderbsen b.	2) Linsen	3) Süsse Mandeln	4) Weisse Bohnen*)	5) Schwarze Wicken	6) Blaue Lupinen
(Unlöslich in Wasser)	$\dot{Ca}$	0,035	0,028	0,033	0,123	0,046	0,035	0,063
	$\dot{Mg}$	0,073	0,094	0,068	0,114	0,161	0,111	0,141
	PO_5	0,146	0,169	0,146	0,327	0,297	0,240	0,308
	$\ddot{Fe}PO_5$	Spur	Spur	Spur	Spur	0,008	0,003	Spur
	$\dot{K}$	0,061	0,091	0,062	0,170	0,173	0,152**)	0,202***)
(Löslich in Wasser)	$\dot{K}$	0,642	0,662	0,439	0,595	1,428	0,831	0,393
	PO_5	0,228	0,221	0,153	0,097	0,455	0,307	0,105
	$\dddot{S}$	0,096	0,104	0,115	0,084	0,056	0,083	0,087
	Cl	0,0335	0,038	0,099	Spur	Spur	0,149	Spur
	K	0,0367	0,042	0,110	—	—		—
		1,351	1,449	1,225	1,520	2,624	1,911	1,299

Nach Salzen berechnet.

	1) Gelbe Felderbsen a.	1) Gelbe Felderbsen b.	2) Linsen	3) Süsse Mandeln	4) Weisse Bohnen	5) Schwarze Wicken	6) Blaue Lupinen
$\dot{K}\dddot{S}$	0,208	0,226	0,248	0,183	0,122	0,181	0,190
$\dot{K}_3\ddot{\ddot{P}}$	0,774	0,762	0,457	0,470	1,518	1,149	0,395 / 0,263 (0,658)
$\dot{Ca}_3\ddot{\ddot{P}}$	0,064	0,051	0,061	0,227	0,100	0,065	0,116
$\dot{Mg}_3\ddot{\ddot{P}}$	0,160	0,206	0,149	0,249	0,351	0,242	0,308
$\ddot{Fe}\ddot{\ddot{P}}$	—	—	—	—	0,008	0,003	—
KCl	0,070	0,080	0,210	—	—	0,249	—
$\dot{K}$	0,075	0,142	—	0,391	0,525	0,122	0,027
	1,351	1,467	1,225	1,520	2,624	1,911	1,299

*) Diese Bohnen gaben 4,09 p.C. Asche.

**) Diese Zahl durch Differenz bestimmt.

***) Desgl.

Diese Analysen zeigen, dass die *wässerigen Lösungen* von *Samen* der *Leguminosen* meist nicht nur *beträchtliche Mengen basisch phosphorsaures Kali* ($\dot{K}_3\dddot{P}$), sondern auch *grössere* oder *geringere Mengen Kali enthalten*, das man *als an organische Stoffe gebunden* annehmen muss; die Menge des letzteren ist ohne Zweifel grösser, als sich nach der Analyse berechnet, da die Schwefelsäure der Asche, darin mit Kali verbunden, ohne Zweifel grösstentheils erst beim Einäschern der noch Albumin enthaltenden Flüssigkeit entstanden ist, ein Theil des Kalis also im schwefelsauren Kali der Asche, als ebenfalls mit organischen Körpern verbunden, anzusehen ist.

Der Gehalt der wässerigen Lösungen an diesen Bestandtheilen reicht vollständig aus, um mehr oder weniger grosse Mengen Legumin zu lösen, und die Löslichkeit desselben damit vollständig zu erklären. Die Löslichkeit steht unverkennbar in einem solchen Verhältniss zu den Mengen von $\dot{K}_3PO_5$ und $\dot{K}$, dass erstere mit der *Menge der letzteren steigt* und *fällt* *). Daher gab die Lösung von Linsen nur 5,2, von blauen Lupinen 3,1 p.C. Substanz, gelbe Felderbsen dagegen 8,3 p.C., schwarze Wicken 10,2 p.C., weisse Bohnen 11,2 und süsse Mandeln 15,5 p.C.

Welche geringe Menge von $\dot{K}$ genügt, um das Legumin, selbst das in der von mir angewendeten Weise getrocknete, zu lösen, habe ich früher schon angegeben; eben so leicht wie diess lässt sich nachweisen, dass die basisch phosphorsauren Salze der Alkalien ($\dot{R}_3PO_5$) dasselbe auflösen, wenn man z. B. Lösungen von PO_5 mit der entsprechenden Quantität Kali vermischt oder einer Lösung von gewöhnlichem phosphorsauren Natron noch eine entsprechende Menge Kali hinzufügt oder eine Lösung von Legumin in Kali mit phosphorsaurem Natron vermischt; die Flüssigkeiten, welche in solchen Fällen entstehen, sind *trübe, nie klar,* aber Essigsäure giebt in denselben einen beträchtlichen Niederschlag. Die

*) Hierbei ist indess zu beachten, dass ältere Samen eine geringere Ausbeute liefern, als jüngere; wie noch angenommen werden muss, dass sich das Legumin insofern mit der Zeit verändert, als es allmählich in einen weniger löslichen Zustand übergeht. Ich kann diess vorläufig nur als Vermuthung, gestützt auf einige Beobachtungen, aussprechen.

wässerigen Lösungen der Samen erscheinen um so klarer (nach längerem Stehen), je grösser die Mengen überschüssigen Kalis und bleiben immer sehr trübe, wenn als Lösungsmittel nur basisch phosphorsaures Kali vorhanden ist (Linsen, blaue Lupinen).

Mit dem Ergebniss der Analysen der Fällungsflüssigkeiten stimmen auch die Resultate der Analysen von Erbsen-, Bohnen-, Linsen- etc. Aschen im Allgemeinen überein. Berechnet man z. B. nach Durchschnittsanalysen von Erbsenaschen, wie sie die Zusammenstellung von Emil Wolff*) oder von Liebig's Chemie in ihrer Anwendung auf Agricultur etc. u. A. m. darbieten**), das Verhältniss von $\dot{K}$ und $\dddot{P}$, wenn man $\dot{C}a$ und $\dot{M}g$ als basisch phosphorsaure Salze berechnet, die Schwefelsäure aber als Product der Verbrennung der Proteïnstoffe der Samen angesehen wird, so ergiebt sich

nach Wolff	nach Vry und Ogston (mittlerer Gehalt)
$KO : PO_5$	$KO : PO_5$
$= 3,6 : 1$	$= 3,22 : 1$

also ein namhafter Ueberschuss an KO, welchen man als verbunden mit Legumin ansehen darf.

Ohne Zweifel werden aber unter manchen Verhältnissen (des Bodens etc.) auch kaliärmere Erbsen erzeugt, wie man nach verschiedenen Erbsenaschenanalysen schliessen muss, in welchen das Verhältniss nach Maassgabe der angegebenen Berechnungsweise geringer ist als 3 : 1, in denen die Phosphorsäure den Basen gegenüber gleichsam dominirt; diese dürften aber sicherlich eine geringe Menge löslichen Legumins darbieten. Und diese Erbsen sind es wahrscheinlich auch, welche die bekannte *Erscheinung des Hartkochens* zeigen oder sich schwer weich kochen lassen, aber bei Zusatz von ein wenig Soda oder Aetznatronlösung leicht weich zu kochen sind.

Aehnlich wie beim Legumin sind die Verhältnisse beim Conglutin; in der wässerigen Lösung der Mandeln, die wie obige Analyse zeigt, viel Ueberschuss an Kali enthält, finden

*) Wolff, die mittlere Zusammensetzung der Asche aller land- und forstwirthschaftlich wichtigen Stoffe, Stuttgart 1865, p. 81.

**) Bd. 1, p. 392—393.

sich bedeutende Mengen davon gelöst, in der von Lupinen dagegen sehr geringe Mengen, weil diese nur basisch phosphorsaures Kali enthalten oder wie die Analyse der Asche von gelben Lupinen *) zeigt, die Basen $\dot{C}a$, $\dot{M}g$ und $\dot{K}$ in einem Aequivalent-Verhältniss zu PO_5, das durch die Zahlen 2,5 (RO) = 1 (PO_5) nahezu ausgedrückt werden kann.

Wie leicht sich die Kleberproteïnstoffe Gliadin, Mucedin, Glutenfibrin etc. in Wasser lösen, das sehr geringe Mengen Kali enthält, ist bekannt; dass sie nun aus Weizen durch Wasser nicht gelöst werden, hat seinen Grund wohl allein darin, dass das Weizenkorn phosphorsaure Salze enthält von der Zusammensetzung 2,5 (RO) = 1 (PO_5), also so viel PO_5, dass ein lösendes basisches Kalisalz oder auch überschüssiges Kali, das an organische Körper gebunden bliebe, nicht bestehen kann. Würde sich diess Verhältniss ändern, der Gehalt an Kali und anderen Basen in irgend einem Falle so gross sein, dass das Verhältniss zur PO_5 sich wie 3 : 1 gestaltete, dann würde es gewiss schwierig, wenn nicht unmöglich sein, Kleber aus Mehl auszuwaschen, denn das basisch phosphorsaure Kali würde einen grossen Theil des Klebers in Wasser löslich machen.

Die Zusammensetzung der Asche der Samen, der grössere oder geringere Gehalt an Phosphorsäure und Kali, wie auch Kalk und Magnesia, hat sonach auf die Löslichkeit oder Unlöslichkeit verschiedener Proteïnkörper einen hervorragenden Einfluss und eine Aenderung derselben durch irgend welche Ursachen herbeigeführt, muss nothwendig auch diese Löslichkeitsverhältnisse modificiren.

---

*) E. Heiden, landw. Versuchsstationen, 8, 457.

XXX.

Ueber die Zusammensetzung der überjodsauren Salze.

Von

Rammelsberg.

(Monatsber. d. kön. Akad. d. Wissensch. zu Berlin. Nov. 1867.)

Seitdem Magnus und Ammermüller im Jahre 1833 die Ueberjodsäure entdeckt und die Alkali- und Silbersalze beschrieben haben, sind diese interessanten Verbindungen nur von wenigen Chemikern weiter verfolgt worden. Allerdings hatte ich einige Jahre später, gelegentlich meiner Untersuchungen der jodsauren Salze, neue Bildungsweisen der Ueberjodsäure gefunden, auch die Formen einiger ihrer Salze näher bestimmt; eine specielle Arbeit über dieselben gedieh indessen wenig über die ersten Anfänge hinaus.

So ist denn nur eine Abhandlung von Langlois aus dem Jahre 1852 zu erwähnen, welche sich mit den Hyperjodaten eingehender beschäftigt, allein diese Arbeit ist viel zu fragmentarisch, als dass sie eine sichere Grundlage für unsere Kenntnisse abgeben könnte.

Die Ueberjodsäure gehört zu jener kleinen Gruppe von Säuren, deren Anhydride 7 At. Sauerstoff enthalten. Es sind die Ueberchlorsäure und die Uebermangansäure, welche hierher gehören, und nicht mit Unrecht vermuthet man, dass auch die höchsten Säurestufen des Osmiums und Rutheniums Glieder dieser Gruppe seien. Erst in der letzten Zeit ist das Anhydrid der Uebermangansäure auf Mitscherlich's Veranlassung dargestellt worden; allein die Anhydride der Ueberchlor- und Ueberjodsäure sind zur Zeit noch unbekannt.

Wenn die Oxysäuren der Chlorgruppe auch gewisser Analogien nicht entbehren — wir werden in dieser Hinsicht die Isomorphie ihrer Salze anzuführen haben — so treten doch wesentliche Verschiedenheiten schon in Bezug auf ihre Bildung hervor.

Ich brauche nicht an die Bildungsweise der Ueberchlorsäure zu erinnern; jodsaures Kali liefert, wie ich längst gezeigt habe, beim Erhitzen kein überjodsaures Kali, und um-

gekehrt wird chlorsaures Kali durch die Einwirkung von Chlor bei Gegenwart freier Basis nicht zu überchlorsaurem Salz.

Schon in der ersten Arbeit, welche wir über die Ueberjodsäure von ihren Entdeckern besitzen, überrascht das Vorhandensein zweier Sättigungsstufen bei den Alkali- und Silbersalzen; eine dritte habe ich später bei den Salzen des Baryums, Strontiums und Calciums nachgewiesen, und Langlois führt noch andere auf. Etwas Derartiges fehlt, wie es scheint, der Ueberchlorsäure ganz; mir ist es nicht gelungen, basische Salze derselben zu erhalten, und somit ist das Studium der Ueberjodsäure ein Gegenstand von viel grösserem Umfange, welcher wohl geeignet sein dürfte, einen Einfluss auf unsere Vorstellungen von den Beziehungen einer Säure zu ihren verschiedenen Salzen auszuüben. Dieser Umstand hat mich vorzugsweise bestimmt, die überjodsauren Salze eingehend zu untersuchen.

Langlois erklärte die Säure für *fünfbasisch*, weil sie im freien Zustande 5 At. Wasser enthalte und diese in den von mir beschriebenen Hyperjodaten des Baryums etc. durch 5 At. Basis ersetzt seien. In den übrigen Salzen nahm er sogenanntes basisches Wasser an, z. B.:

$$\left.\begin{matrix}NaO\\4HO\end{matrix}\right\}JO_7 \qquad \left.\begin{matrix}2AgO\\3HO\end{matrix}\right\}JO_7 \qquad \left.\begin{matrix}5BaO\\5HO\end{matrix}\right\}2JO_7$$

$$\left.\begin{matrix}AmO\\4HO\end{matrix}\right\}JO_7 \qquad \left.\begin{matrix}2NaO\\3HO\end{matrix}\right\}JO_7$$

$$\left.\begin{matrix}2BaO\\3HO\end{matrix}\right\}JO_7$$

$$\left.\begin{matrix}2MgO\\3HO\end{matrix}\right\}JO_7$$

$$\left.\begin{matrix}3PbO\\2HO\end{matrix}\right\}JO_7 \qquad \left.\begin{matrix}4ZnO\\HO\end{matrix}\right\}JO_7$$

$$\left.\begin{matrix}4CaO\\HO\end{matrix}\right\}JO_7$$

Man findet indessen in Langlois' Arbeit nirgends einen Beweis dafür, dass das Wasser der überjodsauren Salze oder ein bestimmter Theil desselben ein Vertreter von Basis sei. Aber, abgesehen hiervon, musste Langlois wissen, dass es

ein Silbersalz mit 2 At. Basis und nur 1 At. Wasser, und dass es ein Kali-, ein Natron- und ein Silbersalz giebt, welche wasserfrei sind und nur 1 At. Basis enthalten, Thatsachen, welche er, einer leicht aufgebauten Hypothese zu Liebe, ignorirt hat.

Das Faktische ist: es giebt verschiedene Sättigungsstufen bei den überjodsauren Salzen. Es entsteht also die Frage: Welche derselben ist die normale? Offenbar diejenige, in welcher das Verhältniss des Metalls zum Jod dasselbe ist wie in der freien Säure, in welcher an Stelle des Metalls die äquivalente Menge Wasserstoff enthalten ist.

Diese Frage lässt sich indessen nicht eher beantworten, bevor feststeht, welche Zusammensetzung, d. h. wie viel Wasserstoffatome das Säuremolekül hat.

Die Entdecker der Säure haben keine Angaben über ihre Zusammensetzung mitgetheilt. Bengieser, welcher im Giessener Laboratorium Versuche über die Darstellung der Ueberjodsäure anstellte, führt an, die Krystalle schmelzen bei 130°, verlieren bei 160° ihr Krystallwasser, und der Rest zersetze sich bei 190° in Jodsäure (anhydrid) und Sauerstoff. Aus diesen Angaben würde folgen, dass das Anhydrid der Säure, J_2O_7, sich bei 160° bildet und eine Temperaturerhöhung von 30° erträgt. Ueber die Menge des Wassers erfahren wir nichts.

Langlois bestätigt den Schmelzpunkt der krystallisirten Säure, 130°; er findet aber, dass sie erst bei 200° alles Wasser und zugleich $^2/_7$ ihres Sauerstoffs verliert, indem sie sich in Jodsäureanhydrid verwandelt. Die Menge des Wassers und des Sauerstoffs fand er = 26,94 p.C. und daraus schloss er, die krystallisirte Ueberjodsäure enthalte 5 At. Wasser.

Offenbar liegt in diesen Angaben mehr als ein Widerspruch. Krystalle reiner Ueberjodsäure, die aus dem orangerothen Silbersalz durch Wasser bereitet war, behalten über Schwefelsäure ihre Durchsichtigkeit und verlieren nichts am Gewicht. Erhitzt man sie vorsichtig in einer kleinen Retorte, so hinterlassen sie 73,26 p.C. J_2O_5, dessen Jodgehalt durch eine volumetrische Probe sich leicht controliren lässt. Hieraus

folgt, in Uebereinstimmung mit **Langlois**, dass die krystallisirte Säure

$$H_5JO_6 = J_2O_7 + 5H_2O \text{ ist.}$$

Erwärmt man sie im Trockenapparat auf 100°, so schmilzt sie nicht und verliert auch nichts am Gewicht. Allein zwischen 130° und 136° schmilzt sie *und zersetzt sich schon bei dieser Temperatur allmählich, aber vollständig in Jodsäureanhydrid Sauerstoff und Wasser*, so dass es ganz unmöglich ist, das Anhydrid J_2O_7 darzustellen.

Dieses Verhalten der krystallisirten Säure lässt nicht erkennen, ob der ganze Wasserstoffgehalt der Säure selbst angehört, oder ob ein Theil desselben in der Form von Wasser vorhanden ist, in welchem Falle das Hydrat sein könnte;

$$H_3JO_5 + aq \text{ oder } HJO_4 + 2aq$$
$$\text{oder } H_8J_2O_{11} + aq \text{ oder } H_4J_2O_9 + 3aq \text{ u. s. w.}$$

Die Temperatur, bei welcher die Gewichtsabnahme der Säure beginnt, und die, bei welcher die Zersetzung sich vollendet, liegen einander so nahe, dass man nicht sagen kann, es trete eine gewisse constante Menge Wasser früher aus, als der Rest und der Sauerstoff.

Wir sehen uns mithin auf die Untersuchung der Salze hingewiesen, um zu erfahren, wie viel Atome Wasserstoff im Säuremolekül enthalten sind. Die Entdecker der Säure haben sich auf die Kalium-, Natrium- und Silbersalze beschränkt; meine eigenen Versuche gehen bis jetzt kaum über dieselben Salze hinaus, und somit kann die vorliegende Mittheilung nur den Zweck haben, die Kenntniss der Thatsachen zu erweitern, ohne sich auf die Lösung der Frage einzulassen.

Ueberjodsaures Silber. Die Silbersalze der Ueberjodsäure sind in jeder Hinsicht ausgezeichnete Verbindungen. Die Entdecker der Säure beschrieben ihrer zwei, und ich werde sogleich zeigen, dass es noch ein drittes giebt.

Versetzt man die Auflösung von einem überjodsauren Alkali- oder Erdsalz mit salpetersaurem Silber, so entsteht unter allen Umständen ein Niederschlag. Ist die Flüssigkeit durch Salpetersäure ziemlich stark sauer, so hat der Niederschlag eine grünlich-gelbe Farbe und ist zuweilen krystallinisch. Er löst sich in verdünnter Salpetersäure auf und

krystallisirt daraus in gelben, durchsichtigen, diamantglänzenden Rhomboëdern, die einen Endkantenwinkel von 74° haben, mit dem ersten stumpferen und der Endfläche combinirt sind und am Licht sich dunkel färben. Durch Erwärmen mit Wasser wird dieses gelbe Salz mit Beibehaltung seiner Form in ein dunkelzinnoberrothes, bei feiner Vertheilung fast schwarz erscheinendes Salz verwandelt, dessen Pulver jedoch immer roth ist. Wie wir aus den Versuchen von Magnus und Ammermüller wissen, beruht der Unterschied beider Salze auf ihrem verschiedenen Wassergehalt. Das gelbe Salz ist $Ag_4J_2O_9 + 3aq$, das rothe ist $Ag_4J_2O_9 + aq$. Ich habe gefunden, dass das erstere, trocken bis 100° erwärmt, seinen *ganzen* Wassergehalt (6 p.C.) verliert, und halte demnach denselben lediglich für Krystallwasser *).

Bekanntlich verwandeln sich diese Salze in der Hitze unter Sauerstoffentwicklung in ein Gemenge von Silber und Jodsilber, 2Ag,2AgJ, allein ich habe mich überzeugt, dass sie, vorsichtig geschmolzen (was eine Temperatur von mehr als 300° erfordert) zuvörderst unter Verlust von $^1/_3$ des Sauerstoffs in ein Gemenge von Silber und jodsaurem Silber, $2Ag,2AgJO_3$, übergehen.

Fällt man aber die Auflösung eines überjodsauren Salzes, welche weniger freie Salpetersäure enthält, oder fast neutral ist, mit salpetersaurem Silber, so ist der entstehende Niederschlag braun und nach dem Absetzen fast schwarz. Wie mir scheint, hat man dieses Salz bisher für identisch mit dem rothbraunen $Ag_4J_2O_9 + aq$ gehalten. Diess ist unrichtig; der Niederschlag ist ein wasserfreies basisches Salz, genau entsprechend jenen Hyperjodaten, welche, wie ich vor langer Zeit schon gezeigt habe, beim Erhitzen der Jodate von Baryum etc. sich bilden, mithin Ag_5JO_6. Es ist bis 200° unveränderlich, schmilzt später und hinterlässt 87,4 p.C. eines Gemenges von 1 Mol. Jodsilber und 2 Mol. Silber, $AgJ,2Ag_2$, die sich durch verdünnte Salpetersäure leicht trennen lassen.

Ich habe den Jodgehalt löslicher Hyperjodate sehr häufig

*) Es ist eine ungewöhnliche Erscheinung, dass zwei Hydrate desselben Salzes eine so ganz verschiedene Farbe haben. Viel häufiger sind Farbendifferenzen bei einem wasserfreien Salz und seinem Hydrat.

in Form dieses Salzes bestimmt, und entweder die Menge des scharf getrockneten Salzes oder die jenes Gemenges nach dem Schmelzen des Salzes ermittelt. Die Resultate sind um so schärfer, je weniger freie Salpetersäure bei der Fällung zugegen war.

Man sieht, dass dieses Salz der krystallisirten Ueberjodsäure entspricht.

Alle diese Silbersalze verwandeln sich, wenn man sie mit Salpetersäure erhitzt, oder ihre Auflösung in dieser Säure in der Wärme verdampft, in ein schön orangerothes Salz, dessen Krystalle, obwohl sehr klein, sich doch als Quadratoktaëder erkennen lassen, deren Endkanten unter 99°, die Seitenkanten unter 133° zusammenstossen.

Dieses Salz ist $AgJO_4$ und zerfällt durch Wasser in freie Säure und das basischere Salz $Ag_4J_2O_9$, und zwar erscheint bei Anwendung von kaltem Wasser das gelbe Hydrat mit 3 aq, mit heissem Wasser das braunrothe mit aq. Dieses Verhalten, welches die Entdecker der Säure schon beobachteten, giebt das beste Mittel ab, reine Ueberjodsäure zu erhalten, wozu weder das Bleisalz noch das Barytsalz sich eignen.

Bei der Zersetzung durch Wasser treten 4 Mol. $AgJO_4$ in Wirksamkeit gegen Wasser:

$$4AgJO_4 + H_2O = 2HJO_4, Ag_4J_2O_9. \text{ Oder}$$
$$4AgJO_4 + 5H_2O = 2H_5JO_6; Ag_4J_2O_9.$$

Ueberjodsaures Natron. Die Bildung eines fast unlöslichen Salzes beim Einleiten von Chlor in ein Gemisch von jodsaurem Natron und Natronlauge führte bekanntlich zur Entdeckung der Ueberjodsäure, und wir wissen durch Magnus und Ammermüller, dass dieses Natronsalz, dem gelben Silbersalze genau entsprechend, $Na_4J_2O_9 + 3aq$ ist.

Langlois fand, dass es das Wasser erst bei einer Temperatur über 200° verliert, und folgerte daraus, dass es basisches Wasser sei. Ich habe mich zwar überzeugt, dass bei 220° die 3 Mol. Wasser entweichen, erkläre es jedoch im Hinblick auf die Silbersalze für ganz ungerechtfertigt, das Salz als wasserstoffhaltig, etwa als $(Na_2, H_3)JO_6$ zu betrachten.

Wir wissen ferner aus den Versuchen von Magnus und Ammermüller, dass es in der Hitze zuerst $^2/_3$, schliesslich

$^{8}/_{9}$ seines Sauerstoffs verliert und Körper von der Zusammensetzung $Na_4J_2O_3$ und Na_4J_2O hinterlässt, von denen der letztere gewöhnlich als $2NaJ,Na_2O$ gedacht wird, während die Natur des ersten bisher noch nicht mit Bestimmtheit erkannt ist. Ich will bei dieser Gelegenheit bemerken, dass unterhalb der Glühhitze noch eine andere Anordnung der Atome erfolgt, welche die Bildung von jodsaurem Natron, $NaJO_3$, zur Folge hat.

Dieses in Wasser fast unlösliche Natronsalz löst sich in freier Ueberjodsäure auf, und aus einer solchen Auflösung erhielten Magnus und Ammermüller weisse luftbeständige, leichtlösliche Krystalle, welche kein Wasser enthalten und in der Hitze 70 p.C. reines Jodnatrium hinterlassen. Es ist also $NaJO_4$.

Löst man das Salz $Na_4J_2O_9$ in sehr verdünnter Salpetersäure auf, so krystallisirt daraus in der Regel freilich ein sechsgliedriges Hydrat mit 3 Mol. Wasser, unter Umständen, namentlich bei grösserem Zusatz von Salpetersäure, jenes wasserfreie Salz, dessen Krystalle farblos und durchsichtig sind und dem viergliedrigen System angehören. Es ist isomorph dem entsprechenden Silbersalz $AgJO_4$.

Das sechsgliedrige Hydrat $NaJO_4 + 3aq$, dessen die Entdecker der Säure nicht erwähnen, ist eines der interessantesten Hyperjodate. Es erscheint, wie schon gesagt, in der Regel, wenn die Auflösung des schwer löslichen basischen Salzes in Salpetersäure erkaltet oder eingedampft wird, und bildet farblose, durchsichtige Rhomboëder, Endkantenwinkel $= 94^0\ 28'$, welche mit dem ersten stumpferen, dem ersten schärferen, dem zweiten Prisma und der Endfläche combinirt sind. Diese Krystalle sind in ausgezeichneter Weise hemimorph ähnlich denen des Turmalins. Die Endfläche tritt nur an dem einen Ende, und zwar sehr ausgedehnt auf, das erste stumpfere Rhomboëder nur an dem anderen Ende. Das Hauptrhomboëder und das erstere schärfere kommen an beiden Enden vor, ihre Flächen treten aber an dem, welches die Endfläche trägt, sehr zurück. Stets sind diese Krystalle mit den rhomboëdrischen Endecken auf- und aneinander gewachsen, und somit liegt die Endfläche an dem oberen freien Ende.

Diese schon an der Luft verwitternden, in 12 Th. Wasser von mittlerer Temperatur löslichen Krystalle verlieren ihren ganzen Wassergehalt (3 Mol. = 20,1 p.C.) schon über Schwefelsäure, sowie auch bei 100°. Bei etwa 275° verwandelt sich der Rest in jodsaures Natron, welches natürlich späterhin in Jodnatrium und Sauerstoff zerfällt.

Ueberjodsaures Kali. Beim Einleiten von Chlor in eine erhitzte Auflösung von jodsaurem Kali, welche mit Aetzkali versetzt ist, scheidet sich zuletzt ein krystallinisches schwerlösliches Salz ab. Obgleich dieses Verhalten äusserlich dem des jodsauren Natrons vollkommen gleicht, so ist das Resultat dennoch verschieden. Denn ich kann nur bestätigen, was die Entdecker der Säure bereits gefunden haben, dass diess überjodsaure Kali = KJO_4, also dem eben beschriebenen Natronsalze und dem orangefarbigen Silbersalze analog ist.

Es erfordert fast 300 Th. Wasser von mittlerer Temperatur zur Auflösung, und seine Krystalle sind daher sehr klein. Indessen ist es mir geglückt, ihre Form zu bestimmen, und ich habe mich überzeugt, *dass es mit dem überchlorsauren Kali isomorph* ist *). Die Auflösung reagirt sauer.

Die Entdecker der Ueberjodsäure führen an, dass dieses Kalisalz durch Behandlung mit HKO in ein noch schwerer lösliches fein krystallinisches Salz $K_4J_2O_9$ übergeht, dessen Analyse keinen Wassergehalt ergab.

Ich habe, in gleicher Art verfahrend, niemals dieses wasserfreie Salz, sondern ein Hydrat desselben mit 9 Mol. Wasser in ansehnlichen, farblosen, vollkommen durchsichtigen Krystallen erhalten, welche dem eingliedrigen System angehören und sich schon in nahe 10 Th. Wasser von mittlerer Temperatur auflösen. Der gesammte Wassergehalt (22⅔ p.C.) lässt sich schon über Schwefelsäure oder auch bei 100° entfernen, es kann also hier ebenso wie bei dem entsprechenden Natronsalze nur von Krystallwasser die Rede sein. Sein Verhalten in der Hitze ist genau so, wie Magnus und Ammer-

---

*)

	$KClO_4$	KJO_4
	Mitscherlich	Rg.
p : r =	103° 58′	103° 44′
r : r =	101 19	100 44

müller von dem wasserfreien Salze anführen, beide verlieren $^8/_9$ ihres Sauerstoffs und hinterlassen K_4J_2O, vorläufig als $K_2O,2KJ$ zu betrachten, und auch ich habe nicht finden können, dass in geringeren Hitzgraden ein Product entsteht, welches, wie bei dem entsprechenden Natronsalze, 3 At. Sauerstoff enthält.

Ueberjodsaures Ammoniak. Unsere Kenntnisse von den Hyperjodaten des Ammoniaks beschränken sich auf die Angabe von Langlois, dass ein gut krystallisirtes Salz von der Zusammensetzung $AmJO_4 + 2aq$ existirt, welches schwer löslich ist, sauer reagirt und sich beim Erhitzen unter Explosion zersetzt. Meine eigenen Versuche über die Sättigungsstufen, welche hier existiren, sind noch nicht zum Abschluss gediehen; ich beschränke mich für heute auf die Bemerkung, dass bei Ueberschuss von Ammoniak stets ein Salz in gut messbaren zwei- und eingliederigen (oder rhomboëdrischen?) Krystallen sich bildet, welches durch die Formel $Am_4J_2O_9 + 3aq$ bezeichnet ist, bei 100° sein Krystallwasser, später Ammoniak verliert und bei etwa 200° heftig detonirt.

Die bisher besprochenen Salze sind solche der *einwerthigen* Metalle: Silber, Kalium, Natrium (Ammonium). Wenden wir uns jetzt zu den Hyperjodaten zweiwerthiger Metalle. Ich habe schon bemerkt, dass Langlois zwar die Salze von Baryum, Strontium, Calcium, Magnesium, Zink, Kupfer und Blei untersucht hat, jedoch so unvollkommen, dass neue Versuche unbedingt nöthig sind. Ich muss mich indessen heute damit begnügen, die Resultate meiner Untersuchungen der Baryumsalze vorzulegen.

Ueberjodsaurer Baryt. Vermischt man concentrirte Auflösungen eines überjodsauren Alkalis und eines Barytsalzes, so entsteht ein krystallinischer Niederschlag. Dieses in Wasser äusserst schwer, in Salpetersäure leicht lösliche Salz ist $Ba_2J_2O_9$, und enthält lufttrocken 7 Mol. Krystallwasser, von welchen 4 Mol. unter 200°, der Rest bis 300° entweicht. Dieses bildet sich ebensowohl aus $K_4J_2O_9$ als aus $NaJO_4$, nur ist die Flüssigkeit im letzten Falle sauer. Enthält aber die Flüssigkeit von Anfang an freie Salpetersäure, so scheidet sich das Salz aus der heissen Flüssigkeit *wasserfrei* als $Ba_2J_2O_9$ aus.

Bei Luftausschluss erhitzt, giebt dieser überjodsaure Baryt $^7/_{15}$ des Sauerstoffs, dann $^3/_5$ Jods, und hinterlässt einen gelblichen Rückstand von $Ba_5J_2O_{12}$. Diess ist aber dasselbe Salz, dessen Bildung beim Glühen von jodsaurem Baryt ich schon vor längerer Zeit nachgewiesen und dessen entsprechendes Silbersalz ich zuvor beschrieben habe.

Ich habe viele Versuche angestellt, das Analogon der Hyperjodate, $\overset{|}{R}JO_4$, d. h. BaJ_2O_8, zu erhalten. Dass es durch gegenseitige Zersetzung nicht entsteht, dass statt seiner das basischere Salz $Ba_2J_2O_9$ sich bildet, habe ich vorher gesagt. Behandelt man dieses letztere mit einer Auflösung von reiner Ueberjodsäure, so löst es sich zwar in dem Verhältniss auf, dass die Auflösung gegen 1 At. Ba etwa 2 At. J enthält, allein bei freiwilligem Verdunsten erhält man nur Krystalle von $Ba_2J_2O_9$, so dass es scheint, als existire die Verbindung BaJ_2O_8 nur in aufgelöster Form. Auch wenn man eine Auflösung von Baryumhydroxyd H_2BaO_2 (Barytwasser) mit der Vorsicht in Ueberjodsäure tropft, dass die Flüssigkeit stark sauer bleibt, ist der entstehende Niederschlag $Ba_2J_2O_9 + 5aq$.

Erhitzt man überjodsauren Baryt in einem bedeckten Platintiegel, so ist der Erfolg ein anderer als bei Luftabschluss. Man erhält alsdann einen *geschmolzenen* Rückstand, welcher an Wasser H_2BaO_2 und viel BaJ_2 abgiebt, während der ungelöste Theil neben überjodsaurem auch nicht unbedeutend kohlensauren Baryt enthält. Es ist also erwiesen, dass ein Theil des Salzes $^8/_9$ seines Sauerstoffs, aber kein Jod verliert, und sich in BaJ_2,BaO verwandelt.

Ausser diesem Barytsalz existirt also für jetzt nur noch $Ba_5J_2O_{12}$, dessen Beständigkeit in hohen Temperaturen eine sehr bemerkenswerthe Erscheinung ist. Es sei mir gestattet, daran zu erinnern, dass ich die Bildung dieses Salzes aus Jodbaryum und Baryumsuperoxyd schon vor langer Zeit beschrieben habe.

Welche Folgerungen sich aus der Zusammensetzung der Hyperjodate in Bezug auf die Zahl der Wasserstoffatome in dem Säuremolekül und auf dessen Constitution ergeben, wird sich erst übersehen lassen, wenn eine hinreichende Zahl von

Salzen mehrwerthiger Metalle untersucht sein wird, und behalte ich mir vor, später auf diesen Gegenstand zurückzukommen. Hier nur einige Bemerkungen über die Säuregruppe, zu welcher die Ueberjodsäure gehört.

Die überchlorsauren Salze sind nur in einer einzigen Sättigungsreihe bekannt *).

$$\overset{I}{R}ClO_4, \overset{II}{R}Cl_2O_8.$$

Die freie Säure $HClO_4$ ist flüssig und leicht zersetzbar. Sie bildet mit 1 Mol. aq ein krystallisirendes Hydrat. Das Anhydrid Cl_2O_7 ist unbekannt.

Auch von den übermangansauren Salzen kennen wir nur eine Reihe:

$$\overset{I}{R}MnO_4 \text{ und } \overset{II}{R}Mn_2O_8.$$

Die freie Säure $HMnO_4$ ist nicht in concreter Form, ihr Anhydrid Mn_2O_7 als Flüssigkeit bekannt. Beide sind sehr leicht zersetzbar.

Von den überjodsauren Salzen sind vorläufig drei Reihen bekannt:

$\overset{I}{R}JO_4$	$\overset{I}{R}_4J_2O_9$ u. $\overset{II}{R}_2J_2O_9$	$\overset{I}{R}_5JO_6$ u. $\overset{II}{R}_5J_2O_{12}$
* $AgJO_4$	$Ag_4J_2O_9$	* Ag_5JO_6
* $NaJO_4$	$Na_4J_2O_9$	
* KJO_4	* $K_4J_2O_9$	
	$Am_4J_2O_9$	
	* $Ba_2J_2O_9$	* $Ba_5J_2O_{12}$

(Die mit einem * bezeichneten Salze sind wasserfrei erhalten.)

Es erscheint naturgemäss, die erste Reihe die normale zu nennen; dann haben wir zwei Arten basischer Salze: halb- und fünftel-Hyperjodate. Dann aber ist die Säure selbst HJO_4, also monohydrisch, und die krystallisirte würde 2 Mol. Wasser als solches enthalten.

Allein diese normalen Salze existiren nur bei einwerthigen Metallen und reagiren sämmtlich sauer; die halbbasischen hingegen bilden sich in sauren Flüssigkeiten und

*) $KClO_4$ löst sich in Kalilauge nicht besser als in Wasser und krystallisirt unverändert heraus.

existiren bei ein- und mehrwerthigen Metallen. Sie könnten folglich mit grösserem Recht als normale gelten, obwohl $K_4J_2O_9$ alkalisch reagirt. Dann wäre die Säure $H_4J_2O_9$ tetrahydrisch, die krystallisirte enthielte 3 Mol. Wasser, und die erste Salzreihe wäre

$$\left.\begin{matrix} \overset{I}{R}_4J_2O_7 \\ J_2O_7 \end{matrix}\right\}$$

Nimmt man endlich mit **Langlois** die Säure als H_5JO_6, als pentahydrisch, so ist die letzte Salzreihe die normale und die beiden anderen sind:

$$\left.\begin{matrix} \overset{I}{R}_5JO_6 \\ 2J_2O_7 \end{matrix}\right\} \qquad \left.\begin{matrix} 4\overset{I}{R}_5JO_6 \\ 3J_2O_7 \end{matrix}\right\}$$

Kein Salz der Ueberjodsäure zeigt neutrale Reaction.

XXXI.

Ueber die alkalische Reaction einiger Minerale.

Von

Prof. A. Kenngott.

In Anschluss an die früher (dies. Journ. **101**, 1 und 474) mitgetheilten Versuche habe ich noch fernere Versuche in Betreff der alkalischen Reaction angestellt, deren Resultate die nachfolgenden sind:

Apophyllit. Da bei farblosem und rosenrothem Apophyllit von Andreasberg am Harz und bei weissem aus dem Fassathale in Tirol starke alkalische Reaction beobachtet worden war, prüfte ich den weissen undurchsichtigen Apophyllit, welcher in Blasenräumen des Phonolith von Aussig in Böhmen aufgewachsene Krystalle $P.\infty P\infty$, zum Theil mit oP bildet, welche Krystalle auf nadelförmigem Natrolith aufgewachsen und häufig von den farblosen, durchsichtigen Krystallen $\infty P.P$ desselben durchwachsen sind. Der wenig glänzende Apophyllit, welcher sichtlich stark durch Verwitterung angegriffen ist, während der begleitende und eingewachsene Natrolith frisch erscheint, zeigt nur deutliche basische Spaltungsflächen. Das Pulver eines möglichst reinen Spaltungs-

stücks, an dem man vermittelst der Lupe keinen Natrolith wahrnehmen konnte, zeigte in der bekannten Weise geprüft, keine alkalische Reaction oder nur Spuren, wogegen nach dem Glühen desselben starke Reaction eintrat, obgleich durch Prüfung des frischen Pulvers mit Salpetersäure die Anwesenheit von Kohlensäure nur durch sehr spärliche Blasenentwickelung nachzuweisen war.

Natrolith. Der soeben erwähnte Natrolith von Aussig stimmte in seinem Verhalten mit den früher geprüften Natrolithen überein, während ein radial-nadelförmiges, weisses, für Natrolith gehaltenes Mineral aus der Caldera von Parma nur schwache, nach dem Glühen mehr oder weniger starke Reaction zeigte. Dieses dem Aussehen nach für Natrolith zu haltende Mineral wurde von Herrn Dr. K. v. Fritsch von den Canaren mitgebracht und ergab nach Herrn Dr. V. Wartha 12,37 p.C. Wasser und bei der qualitativen Prüfung ausser den wesentlichen Bestandtheilen des Natrolith nur wenig Kalkerde und Magnesia. Vor dem Löthrohr schmilzt es ruhig zu kleinblasigem Glase.

Thomsonit von Kaaden in Böhmen, farblose, halbdurchsichtige Krystalle; das weisse Pulver reagirt kräftig alkalisch, nach dem Glühen langsamer und schwächer. In Salzsäure ist das ungeglühte Pulver löslich, gelatinöse Kieselsäure abscheidend.

Ittnerit aus dem Trachyt vom Hohberig bei Oberbergen am Kaiserstuhl im Breisgau, von Herrn Prof. Dr. H. Fischer zur Untersuchung übergeben, mehr oder weniger hellgrau und durchscheinend, derb mit deutlichen Spaltungsflächen, vor dem Löthrohr weiss und trübe werdend, mit schwachem Aufwallen zu blasigem Glase schmelzbar, reagirte als Pulver deutlich, aber schwach und langsam alkalisch; geglüht wurde das weisse Pulver graulich und reagirte kräftig alkalisch, ein Zeichen, dass Carbonat vorhanden ist, wie man mit Salpetersäure am schwachen Aufbrausen sieht. Das Pulver ist auflöslich, Kieselgallerte abscheidend.

Margarit aus dem Pfitschthale in Tyrol, krystallinisch-kleinblättriges Aggregat von Margarit und Biotit. Der Margarit schmilzt vor dem Löthrohr zu milchweissem glasigen

Email; das weisse Pulver reagirt deutlich alkalisch, wird durch das Glühen graulichweiss und reagirt schwächer. In Salpetersäure erscheint das Pulver wenig löslich, wenigstens ist keine Abscheidung von Kieselsäure sichtbar.

Holmesit von Warwick in New-York, blättrige Krystalloide, verwachsen mit weissem krystallinischen Calcit; vollkommen in einer Richtung spaltbar, die Spaltungslamellen nicht biegsam, sondern spröde, röthlichbraun, dünne Lamellen mehr gelblich, durchscheinend bis durchsichtig in dünnen Lamellen, glasartig perlmutterglänzend. Das Pulver ist weiss, reagirt ziemlich kräftig alkalisch, nach dem Glühen ebenso, nur etwas langsamer. Vor dem Löthrohr schmilzt der Holmesit sehr schwer, wird weiss, minder durchscheinend und perlmutterartig glänzend durch einen weissen, emailartigen, feinen Schmelz, dessen Bildung man auch durch die Kobaltsolution erkennen kann, indem er blau wird, aber nicht so, wie bei der Thonerdereaction, sondern von der Farbe eines entstehenden Kobaltglases und nur an den Stellen, wo wirklich die Schmelzung eingetreten ist.

Pennin von Zermatt in Wallis, dessen Verhalten schon früher beschrieben wurde ergab bei einer anderen sehr reinen Probe bei grünlichgrauem Pulver kräftige alkalische Reaction; das Pulver wird beim Glühen bräunlichgrau, reagirt dann ebenso, nur langsamer.

Talk von Natice Island in Nordamerika, grossblättrig, blassgrün bis gelblichweiss, perlmutterartig glänzend, mehr oder weniger durchscheinend, fein und etwas fettig anzufühlen, weich und biegsam; vor dem Löthrohr sich wenig aufblätternd und an den Rändern zu weissem glasartigen Email schmelzbar, mit Kobaltsolution befeuchtet und geglüht rosenroth. Das weisse Pulver reagirt vor und nach dem Glühen kräftig alkalisch. Das Aussehen dieses Talks ist nicht so frisch, wie das des früher untersuchten Talks vom St. Gotthard, er sieht gerade so aus, als wenn er ebenso blassgrün gewesen wäre und durch atmosphärischen Einfluss an Frische eingebüsst hätte.

Serpentin von Zermatt, eine andere Probe als die schon früher untersuchte, derb, dicht, im Bruche feinerdig, hell

zeisiggrün, matt, undurchsichtig, milde, mit dem Messer leicht zu Pulver zu schaben. Das Pulver ist blass grünlichweiss, reagirt kräftig alkalisch, wird beim Glühen vorübergehend grau, dann gelblichweiss und reagirt etwas langsamer, aber ebenso stark alkalisch.

Epidot vom Matterhorn bei Zermatt in Wallis, im Aussehen an Zoisit erinnernd, langgestreckte, dickstenglige Krystalloide, welche parallel verwachsen sind, beim Zerbrechen zwei undeutliche Spaltungsflächen zeigend, welche unter etwa 115° gegeneinander geneigt sind, grünlichgrau, wenig glänzend, perlmutterartig auf den Spaltungsflächen, an den Kanten schwach durchscheinend, mürbe; das Pulver ist gelblichweiss, reagirt deutlich alkalisch (wie die früher untersuchten Epidote), wird beim Glühen graulichweiss, reagirt dann stark alkalisch, weil Carbonat vorhanden ist, wie die Behandlung mit Säure zeigte. Das Pulver ist in Salpetersäure wenig löslich, nach dem Glühen löslich, gelatinöse Kieselsäure abscheidend. Vor dem Löthrohr schwillt der Epidot zu bräunlichschwarzer, schlackiger Masse an, nicht weiter schmelzbar. Die parallel geordneten Stengel sind durch weissen grobkörnigen Albit auseinander gehalten, der ebenfalls von Carbonat wie der Epidot durchzogen ist, vor dem Löthrohr zu feinblasigem Glase schmilzt, als Pulver deutlich alkalisch reagirt und nach dem Glühen sehr stark. Ein gleicher Epidot mit der einfachen Angabe aus dem St. Niklausthale mit gleicher Begleitung und mit perlmutterartig glänzenden Glimmerblättchen und Chlorit, doch weniger von Calcit durchzogen, trotzdem das Aussehen weniger frisch ist, daher die alkalische Reaction vor und nach dem Glühen gleichmässig deutlich.

Zoisit aus Tirol, blassgrünlichgraue, halbdurchsichtige, wenig glasartig glänzende, stenglig prismatische Krystalle, welche die bekannte Combination $\infty P . \infty \breve{P} \infty . \infty \bar{P} 2$ darstellen und nach den Längsflächen zerklüftet sind, beziehungsweise auch deutlich darnach spaltbar; auf den Flächen des Prisma $\infty \bar{P} 2$ ist der Glanz wachsartiger Glasglanz, auf den Längs- und Spaltungsflächen perlmutterartiger, während auf den kleinmuschligen Bruchflächen der wachsartige Glanz etwas in Diamantglanz neigt. Die nach den Längsflächen

zerklüfteten Krystalle sind parallel denselben mit weissen, weniger durchscheinenden Lamellen durchwachsen, welche ein etwas verwittertes Aussehen haben, doch vor dem Löthrohr sich gleich verhalten. Wegen quer durchgehender Sprünge lassen sich die Stengel leicht zerbröckeln. Vor dem Löthrohr erhitzt, gehen die Stückchen der Länge nach (längs der Hauptachse) auseinander, schwellen mit Aufschäumen zu voluminösen schlackigen Massen an, welche an der Oberfläche zu gelblichem Glase schmelzen. Das weisse Pulver reagirt vor und nach dem Glühen in gleicher Weise recht deutlich alkalisch. Bemerkenswerth erscheint mir, dass bei verticaler Streifung der Prismenflächen $\infty \bar{P}2$, die in eine Art Abrundung überführt, mit der Streifung die Sprünge oder Absonderungsflächen parallel den Längsflächen einsetzen, was wenigstens auf homologe Verwachsung, wenn nicht auf Zwillingsbildung hinweist, da auch nach diesen Flächen die trüberen Lamellen interponirt sind, selbst grauer Quarz, in welchem die Zoisitkrystalle eingewachsen sind, lamellar interponirt ist, die beiden Hälften auseinander haltend.

Zoisit aus Polk County in Tennessee (von F. A. Genth, Sill. Amer. Journ. **33**, 197 beschrieben) stenglige Krystalloide, in einer Richtung längs der Hauptachse vollkommen spaltbar, von Chalkopyrit innig durchwachsen, gelblich- bis grünlichgrau, mehr oder weniger durchscheinend, perlmutterartig glänzend auf den Spaltungsflächen, sonst wachsartig bis schimmernd. Spaltungslamellen, vor dem Löthrohr erhitzt, dehnen sich der Länge nach unter Krümmen auf, beginnen mit Aufwallen zu schmelzen und bilden eine stark blasige, glasartige Schlacke. Das grünlichgraue Pulver reagirt langsam, aber deutlich alkalisch, geglüht blassgelb oder gelblichgrau geworden, zeigt es schwächere Reaction. *Zoisit* von Wunsiedel in Oberfranken, grau, in dünnen Spaltungslamellen fast durchsichtig, vor dem Löthrohr anschwellend zu blasiger, gelblichgrauer, schlackiger Masse, die bei stärkerer Flamme als der des Weingeistes (in der Gasflamme) zu einem grünlichen Glase zusammenschmilzt. Das weisse Pulver reagirt deutlich alkalisch, wird beim Glühen gelblichweiss und reagirt etwas schwächer. Das Pulver ist in Salpetersäure nicht oder nur

wenig löslich. Die schlackige Schmelzmasse pulverisirt reagirt so deutlich wie die frische Probe, das Pulver ist in Salpetersäure löslich, Kieselgallerte abscheidend.

Saussurit vom Berge Jorat bei Lausanne im Canton Waadt in der Schweiz, krystallinisch, sehr feinkörnig bis scheinbar dicht und doch nur mikrokrystallinisch, nicht dicht, trotz des splittrigen Bruches, blass bläulich- bis grünlichweiss, wenig schimmernd, stark an den Kanten durchscheinend; Strich weiss, H = 6,0—6,5. Vor dem Löthrohr etwas schwierig schmelzbar mit schwachem Aufwallen zu grauem, durchscheinenden, kleinblasigen Glase, als Pulver in Salzsäure wenig angreifbar, geglüht löslich, Kieselgallerte abscheidend. Das weisse Pulver reagirt recht deutlich alkalisch, nach dem Glühen desselben ebenso. Dieser Saussurit bildet an dem vorliegenden Handstücke eigentlich die scheinbare Grundmasse eines porphyrartigen Gesteins, welches in der Saussuritmasse grössere Krystalloide des sogenannten Smaragdit eingeschlossen enthält, sowie kleine derbe Partien eines feinschuppigen Minerals, welche von einem schmalen Saume eines dichten, im Bruche splittrigen, fleischrothen, an den Kanten durchscheinenden, wenig glänzenden Minerals umgeben sind.

Die grossen, *Smaragdit* genannten Individuen zeigen auf den Bruchflächen des Gesteins unterbrochene Spaltungsflächen, welche weder auf Augit noch auf Amphibol zu beziehen sind und sind innig durchzogen von feinen Schüppchen anscheinend ähnlicher, nur etwas hellerer Färbung, wodurch der Glanz auf den Spaltungsflächen perlmutterartig wird. Sie sind an den Kanten durchscheinend, haben grünlichweissen Strich und geringe Härte, etwa = 3,0, in Folge der vielen homolog eingelagerten Schüppchen; in der Achatschale leicht zu grünlichweissem Pulver zerreiblich, welches zwar deutlich, aber nicht so stark wie der Saussurit alkalisch reagirt, nach dem Glühen graulichweiss ist und viel schwächer reagirt. Die Löslichkeit in Salzsäure ist sehr gering. Vor dem Löthrohr wird dieser sogenannte Smaragdit weiss und lässt rasch die perlmutterartig glänzenden Schüppchen viel deutlicher hervortreten und schmilzt zu graulichem Glase. Das *schuppige Mineral* ist fein und etwas seifenartig anzufühlen, sehr milde,

grünlichweiss, perlmutterartig glänzend, reagirt in der Achatschale möglichst fein zu schuppigem Pulver zerrieben, deutlich alkalisch. Vor dem Löthrohr blättert es sich ziemlich stark auf, schmilzt schwierig (leichter in der Gasflamme) zu gelblichem Glase, wird mit Kobaltlösung befeuchtet und geglüht blass rosenroth. Es enthält, wie Herr Dr. V. Wartha fand, wesentlich Kieselsäure, Magnesia und Wasser, wenig Natron und Eisenoxydul. Beim ersten Erhitzen wird es grau, dann weiss und phosphorescirt ziemlich stark. Die hell- bis dunkelfleischrothe, die Talkpartien (wenn man so das schuppige Mineral bezeichnen will) umsäumende Mineralsubstanz schmilzt vor dem Löthrohr ziemlich leicht zu schwarzem, glänzenden, magnetischen Glase und reagirt mit Phosphorsalz deutlich auf Eisen. Nach der Härte, etwa = 7,0 und der alkalischen Reaction des Pulvers, sowie wegen des schwarzen, magnetischen Schmelzes kann man dieses Mineral für dichten Kalkeisengranat halten. Ausserdem bemerkt man in dem mikrokrystallinischen Saussurit eingewachsen auch kleinere, fast dichte Partien von etwas dunklerer grüner Färbung als die des Smaragdit, welche ziemlich scharf abgegrenzt sind und für nicht zur Krystallisation gelangte Smaragditsubstanz gehalten werden könnten. Das ganze Gestein ist bekanntlich als Gabbro bezeichnet worden.

Ein zweites Exemplar vom Allalin- (Allelin-)Gletscher, welcher zwischen dem Allalin- und Rympfischhorn in östlicher Richtung in das Saasthal in Ober-Wallis herabkommt, zeigt dieselben vier Minerale, nur die Grössenverhältnisse insofern anders, als die Smaragdit-Individuen kleine bis grobe Körner bilden und die Talkpartien entsprechend kleiner sind, umsäumt durch den Granat, wodurch das ganze Gestein grobkörnig erscheint, während das obige grosskörnig genannt werden konnte, Benennungen, die nur nach den Smaragdit-Individuen gegeben werden können, da der Saussurit in beiden mikrokrystallinisch körnig, der Talk feinschuppig ist. Die Reactionen sind bei beiden Exemplaren dieselben.

Ein drittes Exemplar vom Saas- oder Mischabelgrat, zwischen dem Saas- und Nikolaithal, jedenfalls auch durch den Allalingletscher herabgeführt, beim ersten Anblick als

ein krystallinisch grobkörniges, gemengtes massiges Gestein erscheinend mit drei Gemengtheilen, wovon einer gras- bis fast smaragdgrün, der zweite pfirsichblüthfarben, zum Theil etwas blaulich, und der dritte grünlichgrau erscheint. Der letztere ist der mikrokrystallinische Saussurit, vor dem Löthrohr etwas anschwellend schmelzbar zu gelblichweissem Glase, schwierig in der Spiritusflamme, weit leichter in der Gasflamme. Der grüne Theil ist der Smaragdit mit mehrfacher Spaltbarkeit, ohne dass die Lage der Spaltungsflächen bestimmbar war. Der pfirsichblüthfarbene bis bläulichgraue Theil ist bei genauerer Betrachtung ein mykrokristallinisches Aggregat, welches zunächst durch viele kleine glänzende Flächen an Lepidolith im Aussehen erinnert. Unter der Lupe sieht man jedoch, dass die mikrokrystallinischen Partien durch zwei Minerale gebildet werden und von blassrothem Granat umsäumt sind. Eines der beiden gemengten Minerale ist der grünlichweisse feinschuppige Talk, das zweite bildet linear gestreckte, etwas breite, stark glänzende, bläuliche Krystalloide, ist durchsichtig und in zwei oder drei Richtungen spaltbar. Wegen des innigen Gemenges mit Talk ist der Schmelzgrad nicht genau zu bestimmen, doch ist dieses Mineral jedenfalls leicht zu grauem oder blaulichgrauem, durchscheinenden Email schmelzbar, wie man sieht, wenn man eine kleine Probe des Gemenges vor dem Löthrohr behandelt, indem auf dem leicht entstehenden Schmelz die aufgeblätterten Talk-Krystalloide noch ungeschmolzen aufsitzen. Ungeglüht reagirt das weisse Pulver deutlich alkalisch, geglüht etwas schwächer. Das mit Kobaltsolution befeuchtete und auf Platinblech geglühte Pulver zeigt nur grauliche Färbung. Dieser Gabbro ist daher durch dieses leicht schmelzbare Mineral von den anderen beiden verschieden, abgesehen von der mehr körnig erscheinenden Ausbildung.

Diesen drei Exemplaren des Saussuritgabbro reiht sich ein viertes vom Saasgrate an, welches entschieden dunkler gefärbt ist und undeutlichere Bildung zeigt. Der mikrokrystallinische Saussurit mit splittrigem Bruche ist blass graulichgrün, der dem Smaragdit entsprechende Gemengtheil ist unrein gelblichgrün gefärbt und bildet einzelne grössere, un-

deutliche, im Saussurit vertheilte Krystalloide; ausserdem bemerkt man viele kleine, schwärzlichgrüne Einsprenglinge, die undeutlich krystallinisch an Chloritausscheidungen erinnern, wie sie in manchen Diabasen gesehen werden, doch auch nach Analogie der obigen Exemplare als dunkelgrüner Talk angesehen werden können, umsäumt von unrein rothem, feinkörnigen Granat. Selten bemerkt man noch feinkörnigen, braunen Rutil und krystallinisch-körnigen Pyrrhotin eingesprengt.

Kalkthongranat von Auerbach an der Bergstrasse, von Herrn Dr. K. v. Fritsch zur Untersuchung übergeben, bildet nach einem Handstücke und einer Anzahl loser Krystalle zu urtheilen, eingewachsene Krystalle, ∞O in graulichweissem, feinkörnigen Marmor, begleitet von mikrokrystallinischem, gestreckt lamellaren, weissen Wollastonit und feinkörnigem, grünlichen Granat, welcher im Gemenge mit Calcit und Wollastonit grünliche Partien im grauen Calcit bildet. Der krystallisirte Granat erscheint in Gestalt einzelner und unregelmässig mit einander verwachsener Krystalle mit rauher Oberfläche, welche fest eingewachsen sind, ist undeutlich spaltbar parallel ∞O, scheinbar auch nach anderen Richtungen, doch darf man die durch Zerschlagen sichtbar gewordenen, ziemlich ebenen Flächen nicht für Spaltungsflächen ansehen, zum Theil dickschalig abgesondert parallel ∞O. Die Bruchflächen sind etwas uneben bis splittrig. Der Granat ist nach aussen blass gelblichgrün bis gelblichweiss, nach innen blass braun, hat diamantartigen Wachsglanz auf den Bruch- und Spaltungsflächen, ist halb durchsichtig bis wenig durchscheinend. Die einzelnen Krystalle erreichen bis einen halben Zoll im Durchmesser. Vor dem Löthrohr ist er mit schwachem Aufwallen leicht schmelzbar zu grauem bis bouteillengrünem Glase. Das gelblichweisse Pulver reagirt stark alkalisch. geglüht ebenso; Kohlensäure wurde bei dem ungeglühten Pulver nicht wahrgenommen, da mehr innerliche Theile der Granatkrystalle geprüft wurden. Das geglühte Pulver und das durch Schmelzen erhaltene Glas ist in Salzsäure löslich, Kieselgallerte ausscheidend. Auf Kluftflächen des Gesteins sieht man die Einwirkung der Verwitterung,

wodurch die Krystalle auf der Gesteinsfläche mit ihrer rauhen Oberfläche herausragen und, endlich herausgefallen, auch lose gefunden wurden. Die rauhe Oberfläche erscheint mir jedoch nicht allein als Resultat der beginnenden Zersetzung der Granatsubstanz hervorgegangen zu sein, sondern ist zunächst die Folge des Widerstandes, welchen der umgebende Calcit für den krystallisirenden Granat bildete, in zweiter Linie aber erleichterte die rauhe Oberfläche die oberflächliche Zersetzung der Granatsubstanz, während auch der Calcit weggeführt wurde, doch greift die Zersetzung nicht tief ein, wie die genaue Betrachtung, selbst der äusseren Granatschichten zeigt. Feine Splitter eines Granatkrystalles mit braunem Kern und blass gelblichweisser Hülle sind fast farblos und durchsichtig und der Unterschied scheint wesentlich in dem grösseren Eisengehalt des Kernes zu liegen, der bei dem Grösserwerden der Krystalle abnahm, nicht ausgelaugt wurde, denn sonst könnte die helle Granatsubstanz nicht so durchsichtig sein. Solcher ganz heller Granat ergiebt auch vor dem Löthrohr bei leichter Schmelzbarkeit ein klares Glas, welches bei längerer Behandlung stark aufschäumt und voluminöser, stark blasig wird. Eine solche Schmelzprobe in einen Tropfen Salzsäure gelegt erzeugt ziemlich rasch steife Kieselgallerte, welche mit Schwefelsäure benetzt stark durch Bildung von Chlorwasserstoffsäure aufschäumt, weiss wird und reichlich Gyps bildet, wie man unter dem Mikroskop sieht. Der braune Kern schmilzt leicht zu grünem Glase, weniger schäumend bei fernerem Blasen, der Schmelz bildet ebenfalls gelatinöse Kieselsäure, wenn er in einen Tropfen Salzsäure gelegt wird. Die alkalische Reaction war bei beiden Granatproben stark, schwächer nach dem Glühen des Pulvers.

Almandin oder Eisenthongranat aus Spanien, lose Krystalle $2O_2$, blaulichroth, halbdurchsichtig bis durchscheinend, werden im Kolben geglüht etwas dunkler und weniger durchscheinend, beim Abkühlen wieder etwas heller. Ein kleiner Krystall, auf Kohle vor dem Löthrohr erhitzt, umschmilzt rasch und gewinnt das Aussehen einer schwarzen glänzenden Kugel. Ein Splitter schmilzt ruhig zu schwarzem, undurchsichtigen Glase, welches schwach magnetisch ist. Das blass-

röthliche Pulver des Granat reagirt nicht alkalisch, wird durch Glühen blassbraun, ohne zu reagiren, wie auch der früher untersuchte Granat aus dem Zillerthale diess ergab. Mit Phosphorsalz geschmolzen reagirt der Granat auf Eisen, mit Soda auf Platinblech auf Mangan, stark bei Zusatz von Salpeter.

Vesuvian von Zermatt, schon früher untersucht, wurde nochmals geprüft; diesesmal ein dunkelgelblichbrauner, durchsichtiger Krystall mit deutlicher prismatischer Spaltbarkeit, stark glasartig glänzend und vollkommen rein, wie die genaue Betrachtung der feinen Splitter zeigte. Er schmilzt vor dem Löthrohr ziemlich leicht zu braunem Glase, welches in einen Tropfen Salzsäure gelegt, bald steife Kieselgallerte erzeugt. Das gelblichgraue Pulver reagirt kräftig alkalisch, wird beim Glühen dunkler und zeigt dann die Reaction etwas schwächer und langsamer, was, wie bei anderen Mineralen von leichter oder nicht schwieriger Schmelzbarkeit, davon herzurühren scheint, dass durch das Glühen ein geringes Zusammensintern eintritt und dadurch die Löslichkeit etwas vermindert wird. Wird dagegen das geglühte Pulver nochmals in der Achatschale zerrieben, so wird die Reaction wieder stärker.

Anorthit vom Vesuv, eine andere Probe als die früher untersuchte, weisse durchscheinende Krystalle, vor dem Löthrohr zu weisslichem, etwas blasigen Glase schmelzbar, reagirt als Pulver kräftig alkalisch. Ebenso kräftig alkalisch reagirte das weisse Pulver farbloser, durchsichtiger Anorthitkrystalle von der Insel Santorin, welche Herr Dr. K. v. Fritsch daselbst gefunden hatte, drusig körnige Aggregate mit dunkelgrünem Augit und braunem Titanit bildend, welche Aggregate als Einschlüsse in einer schwarzen, obsidianartigen Lava vorkommen.

Leucit, fast farbloser, durchsichtiger vom Vesuv, wie die dünnen Splitter zeigen, ohne irgend welche Beimengung. Das schneeweisse Pulver reagirt kräftig alkalisch, geglüht desgleichen, aber langsamer, um so langsamer, je intensiver er geglüht wird. Die früheren Proben ergaben dasselbe Resultat.

Nephelin vom Monte Somma am Vesuv, blassgelbliche, halb durchsichtige Krystalle, $\infty P . \infty P2 . oP$, deutlich basisch spaltbar und in dünnen Spaltungslamellen durchsichtig, vor dem Löthrohr trübe werdend und zu halbklarem, blasenfreien Glase schmelzbar. Das weisse Pulver reagirt kräftig alkalisch, desgleichen auch nach dem Glühen. In Salzsäure löslich, Kieselgallerte abscheidend.

Orthoklas. Mehrfach angestellte Versuche mit farblosem, durchsichtigen, sogenannten Adular von der Fibia am St. Gotthard zeigten, dass die früher angegebene alkalische Reaction um so stärker eintritt, je feiner das Pulver ist, was sich leicht erklären lässt, weil durch die grössere Feinheit die Berührungspunkte vermehrt werden. Die Reaction ist in gleicher Stärke, wie bei dem *Albit* zu beobachten, welcher letztere, trotzdem man die Härte etwas höher als die des Orthoklas zu halten pflegt, sich viel leichter zu feinem Pulver zerreiben lässt. Bei beiden ist die Reaction bei dem geglühten Pulver etwas schwächer.

Axinit von Allemont im Dauphiné, nelkenbraune, halbdurchsichtige Krystalle; das blass röthlichweisse Pulver reagirt kräftig alkalisch, wird geglüht vorübergehend schwarz, erlangt wieder die frühere Farbe und reagirt ebenso, nur langsamer.

Turmalin. Von dieser Species hatte ich bereits zwei Proben untersucht, weshalb ich noch mehrere Proben vornahm, weil der Erfolg eigentlich ein negativer war. Grüne prismatische Krystalle von Goshen in Massachusetts, mit der Basisfläche und sehr kleinen Rhomboëderflächen, aussen dunkel-, innen hellgrün, auch indigoblau gefleckt, eingewachsen in Granit; vor dem Löthrohr zu blasigem, grünlichgrauen Glase schmelzbar. Das weisse Pulver reagirt nicht alkalisch, geglüht wird es graulichweiss und reagirt nicht. Mit Phosphorsalz giebt es ein klares Glas, welches heiss auf Eisen reagirt. — Blassgrüne, durchsichtige Krystalle von Campolongo in Tessin; das blass grünlichweisse Pulver reagirt schwach alkalisch, nach dem Glühen ein wenig stärker. Vor dem Löthrohr schmilzt er mit einigem Aufwallen zu weissem, blasigen Glase. Ein ganzer, im Glaskolben ge-

glühter Krystall wird etwas dunkler, dann wieder blass wie früher, wobei Glanz und Durchsichtigkeit unverändert bleiben. — Schwarze, stenglige, in weissem Quarz eingewachsene Krystalle aus Schweden, vor dem Löthrohr zu schwarzer Schlacke schmelzbar. Das grünlichgraue Pulver reagirt nicht alkalisch, desgleichen nicht nach dem Glühen, seine Farbe behaltend. — Schwarze, in dünnen Splittern braun durchscheinende, kurz prismatische Krystalle $R\infty \,.\, \infty R$ (mit trigonaler Ausbildung). $R \,.\, 2R' \mid R \,.\, {}^1/_2R'$, glasartig glänzend, mit Spuren anhängenden, weissen Quarzes von Haddam in Connecticut. Vor dem Löthrohr ziemlich leicht schmelzbar mit Blasenwerfen und Aufkochen zu bräunlichschwarzem, glänzenden Glase. Das dunkelbläulichgraue Pulver reagirt nicht oder kaum in Spuren alkalisch, geglüht auch nicht, grünlichgrau geworden.

Turmalin von Parkers Island im Kennebec-Flusse im Staate Maine in Nordamerika, schwarze, prismatische Krystalle, eingewachsen in einem unvollkommen schiefrigen Glimmerschiefer (bestehend aus graulichgrünem, schuppigen Magnesiaglimmer mit wenig weissem, kleinblättrigen Kaliglimmer), in feinen Splittern braun durchscheinend. Das Pulver ist mehr bräunlich- als grünlichgrau, reagirt kräftig alkalisch, geglüht unverändert, nur etwas langsamer reagirend. Diese Reaction scheint mir aber im Hinblick auf das sonstige Verhalten der untersuchten Turmaline nicht dem Turmalin eigenthümlich zu sein, sondern nur von eingeschlossenem Magnesiaglimmer herzurühren, ohne dass man denselben als Einschluss erkennen kann. Vor dem Löthrohr unter Aufwallen zu graulichgelbem, etwas grünlichen Glase schmelzbar.

Turmalin von St. Pietro auf Elba, von Herrn Friedrich Hessenberg zur Prüfung übergeben. Basisches Spaltungsstück eines blassrothen, durchsichtigen Krystalls mit unvollkommenen Spaltungsflächen. Vor dem Löthrohr weiss porcellanartig durchscheinend und rissig werdend, nicht schmelzbar. Das weisse Pulver reagirt weder vor noch nach dem Glühen alkalisch.

Beryll (Smaragd) aus Südamerika, blass smaragdgrün,

durchsichtig; das weisse Pulver reagirt nicht alkalisch, geglüht nimmt es einen gelblichen Ton an und reagirt deutlich alkalisch. Ein eben solcher kleiner geschliffener Smaragd veränderte beim Glühen die Farbe, blassgelb bis fast farblos werdend, doch kam bei der Abkühlung die frühere Farbe wieder.

Muscovit von Darby road, drei Meilen von Philadelphia in Pennsylvanien, grosse, bräunlichgraue Spaltungsstücke, seitlich ∞P und $\infty P\breve{\infty}$ vorhanden; dünne Spaltungslamellen sind gelblich wasserfarbig und durchsichtig. Vor dem Löthrohr weiss und durchscheinend geworden schmilzt dieser Glimmer zu graulichweissem, emailartigen Glase. Das weisse Pulver reagirt deutlich alkalisch, wird durch Glühen gelblichweiss, langsamer und schwächer reagirend. Jedenfalls ist die Reaction des Muscovit, wie die früheren Versuche zeigten, eine mehr oder weniger schwache, verglichen mit der starken Reaction des Magnesiaglimmers.

Lithionit von Zinnwalde in Böhmen, gelblichgraue lamellare Krystalloide mit federartiger Streifung; dünne Spaltungslamellen sind gelblich wasserfarbig und durchsichtig. Vor dem Löthrohr leicht mit Aufwallen schmelzbar zu schwärzlicher Schlacke, zeigt mit saurem, schwefelsauren Kali geschmolzen starke Lithionreaction. Schwierig zu schuppigem Pulver zerreiblich, welches blassgelblich ist und schwach, aber doch entschieden alkalisch reagirt; durch Glühen wird dieses graulichbraun und reagirt ebenso schwach. In der schwachen Reaction stimmt der Lithionit mit dem Lepidolith überein, nur mit dem Unterschiede, dass bei dem letzteren die Reaction nach dem Glühen entschieden schwächer ist.

Magnesiaglimmer (ob Biotit?) von den Potomacfällen, fünf Meilen von George Town in Delaware (nahe Washington City); krystallinisch-blättrige Massen, ähnlich dem aus Tirol, graulich- bis schwärzlichgrün, je nach der zunehmenden Grösse der Lamellen, dünne Blättchen bouteillengrün durchscheinend bis durchsichtig, stark glänzend mit glasartigem Perlmutterglanz, wenig spröde, nicht deutlich elastisch, da dünne Lamellen beim Biegen zerbrechen, doch wohl mehr in

Folge der rhomboëdrischen Spaltbarkeit; H = 3,0 — 4,0. Vor dem Löthrohr zu schwarzem, glänzenden Glase schmelzbar; das grünlichgraue Pulver reagirt stark alkalisch, wird durch Glühen graulichbraun und reagirt dann schwächer und langsamer.

Magnesiaglimmer aus dem Bedrettothale im Canton Tessin in der Schweiz; grosse, blättrige Spaltungsstücke, schwärzlichgrün, sehr dünne Lamellen bouteillengrün, perlmutterartig glänzend. Vor dem Löthrohr zu schwarzem, glänzenden Glase schmelzbar, in Salpetersäure löslich, Kieselgallerte ausscheidend. Das grünlichgraue Pulver reagirt stark alkalisch, wird geglüht graulichbraun, wobei die Reaction schwächer und langsamer eintritt. — Der mit dem Margarit von Pfitsch verwachsene Magnesiaglimmer, kleinblättrig, bouteillengrün, mit mehr glasartigem Permutterglanz im Gegensatz zum Margarit, halbdurchsichtig, vor dem Löthrohr zu perlgrauem Email schmelzbar, reagirt als Pulver intensiv alkalisch, wird geglüht blassgelb und reagirt fast ebenso stark. Nach diesen und den früheren Proben lässt sich also Magnesiaglimmer (Biotit oder Phlogopit) durch seine starke alkalische Reaction leicht vom Kaliglimmer unterscheiden, selbst wenn die Farbe nicht zur Erkennung dienen sollte.

Grammatit vom St. Gotthard. Krystallinische Aggregate von vorherrschend mehr oder weniger dunkelgrünem Grammatit (sogenanntem Strahlstein) mit grünlichschwarzem Magnesiaglimmer, worin die langgestreckten Grammatitkrystalle deutlich ∞P, zum Theil auch die Längsflächen ausgebildet zeigen und vollkommen prismatisch spaltbar sind. Die Grösse wechselt bedeutend, indem dünne, nadelförmige und bis $^1/_2$ Zoll lange und 2 Linien dicke Krystalle in dem Aggregate vorkommen, womit die Farbe und Durchsichtigkeit wechselt, der Glanz ist glasartig. Vor dem Löthrohr und selbst schon in der Spiritusflamme geglüht werden die Krystalle weiss und undurchsichtig, schmelzen vor dem Löthrohr zu gelblichem, glasigen Email. Das weisse Pulver reagirt kräftig alkalisch, wird geglüht ein wenig gelblich, reagirt langsamer, aber ebenso stark. Wegen des jedenfalls geringen Eisengehaltes kann man diesen Strahlstein zum Grammatit zählen

und er stimmt in der Stärke der Reaction mit dem Grammatit von Monte Campione überein.

Korund von Ceylon, dessen negatives Verhalten in Betreff der alkalischen Reaction mitgetheilt wurde, zeigte in gleicher Weise als Pulver wie der Diaspor in der Reductionsflamme behandelt, alkalische Reaction, jedoch schwächer als der Diaspor, was wohl seinen leicht erklärlichen Grund darin hat, dass der Korund nicht so fein gepulvert werden kann wie der Diaspor, daher auch mit dem Löthrohr nicht so leicht Reduction zu erzielen ist. Am deutlichsten tritt sie ein, wenn man wie bei dem Diaspor die Probe auf Platinblech in der Reductionsflamme behandelt.

Hämatit, sogenannter Glaskopf aus Sachsen, dem Aussehen nach ein sehr reines Exemplar, röthlichgrau, halbmetallisch glänzend, undurchsichtig; vor dem Löthrohr in Splittern schwierig zu schwarzem, glänzenden, magnetischen Korne schmelzbar, leichter in der Gasflamme, reagirt als Pulver nicht alkalisch, nach dem Glühen ebenfalls nicht. Eine mit Wasser angefeuchtete und in das Platindrahtöhr gestrichene Probe zeigte längere Zeit in der Reductionsflamme des Gasbrenners behandelt eine röthlichgelbe Färbung der Flamme und sinterte zu einer schwarzen, magnetischen Masse zusammen, jedoch war keine Spur von Reaction auf Curcumapapier sichtbar.

Rutil aus dem Tavetschthal in Graubündten, ein ebenso ausgesuchter, ganz reiner, nadelförmiger, rothbrauner, durchscheinender Krystall, wie der früher untersuchte; das gelblichgraue Pulver reagirt nicht alkalisch; beim längeren Glühen desselben in der Reductionsflamme des Gasbrenners wurde es oberflächig grau, im Inneren gelblicher und zeigte sehr schwache alkalische Reaction.

Apatit vom Berge Sella am St. Gotthard, farbloser, durchsichtiger Krystall, zeigte das früher angegebene Verhalten, als frisches Pulver keine, nach starkem Glühen punktweise alkalische Reaction. Wird das Pulver mit Schwefelsäure befeuchtet und im Platinöhr geglüht, so tritt eine starke alkalische Reaction ein.

Fluorit, farbloses, durchsichtiges Spaltungsstück vom

Brienzer See im Canton Bern. Das weisse Pulver reagirt nicht alkalisch, im Kolben geglüht in Spuren, auf Platinblech geglüht, schwach, nach längerem Glühen stärker und mit der Löthrohrflamme behandelt, intensiv.

Steinsalz, farbloses, durchsichtiges Spaltungsstück, reagirt nicht alkalisch; schmilzt im Platinöhr leicht zur farblosen Perle, welche beim Erstarren durch Krystallisation etwas trübe wird und deutlich alkalisch reagirt. Bei weiterem Erhitzen geht die Verflüchtigung ziemlich rasch vor sich, ohne dass dabei die Probe eine stärkere Reaction als zuerst beim Schmelzen zeigt.

Anhydrit von Ilmenau in Thüringen, ein Exemplar, welches sich in der Universitäts-Sammlung als dichter Fluorit vorfand; anscheinend dicht mit splittrigem Bruche, doch mikrokrystallinisch körnig, grau, an den Kanten durchscheinend, schimmernd. Vor dem Löthrohr wird er weiss und schmilzt zu weisser, stark alkalisch reagirender Perle. Das weisse Pulver reagirt nicht alkalisch, wie schon früher angegeben wurde, dagegen im Kolben geglüht stark. Spec. Gew. dieses Anhydrit nach Herrn Dr. V. Wartha = 2,9705.

Anmerk. Von dem auf p. 297 erwähnten *Granat* sind in dem Mineralien-Comptoir von J. Lommel in Heidelberg schöne Krystalle zu beziehen.

XXXII.

Ueber einen Thomsonit von der Seisser Alpe.

Von

Dr. K. Haushofer.

In dem sogenannten Buffler Loch auf der Seisser Alpe hat sich vor kurzem ein Mineral gefunden, welches sich seinen krystallographischen und chemischen Eigenschaften nach zur Species *Thomsonit* rechnen lässt.

Es bildet blättrige und breitstrahlige Aggregate von ziemlich regelloser Anordnung; die freien Enden der Lamellen lassen keine bestimmten Krystallformen erkennen. Spaltbar-

keit nach einer Richtung sehr vollkommen, nach einer zweiten darauf rechtwinkligen deutlich, nach einer dritten auf die vorhergenannten rechtwinkligen Richtung unvollkommen. Die dünnen, nahezu rectangulären Spaltungslamellen sind durchsichtig genug, um sie im polarisirten Lichte untersuchen zu können. Im Stauroskop stellt sich das Kreuz nach den Seiten des Rechteckes und wird bei 45° Drehung weiss- oder blassröthlich. Im Nörrenberg'schen Polarisationsmikroskop zeigen sich auf den Spaltungslamellen die beiden ovalen Ringsysteme optisch zweiaxiger Krystalle; die Ebene der optischen Axen rechtwinklig gegen die beiden deutlichen Blätterdurchgänge. Die Mittellinie positiv, wie Descloiseaux angegeben hat; schaltet man bei gekreuztem Spiegel und Nicol ein dünnes Blättchen zweiaxigen Glimmers so zwischen das Objectiv und die Spaltungslamelle, dass die Axenebene des Glimmer 45° gegen die Polarisationsebene des Spiegels gedreht ist, so stellen sich die Scheiteltangenten der auseinandergerückten dunklen Hyperbeln parallel der Axenebene des Glimmers.

Das Mineral besitzt — besonders auf den vollkommenen Spaltungsflächen — einen ziemlich lebhaften perlmutterähnlichen Glanz und auf frischem Bruche eine röthlichweisse bis fleischrothe Farbe, welche an verwitterten Stellen ins Braune übergeht. Die Härte wurde = 4,2, das spec. Gew. = 2,309 bis 2,310 (in Pulverform) bestimmt. Beim Erwärmen war Elektricität nicht zu bemerken.

Vor dem Löthrohr schmilzt es unter merklichem Aufblähen und Krümmen (letzteres besonders in dünnen Splittern) ziemlich leicht zu einem trüben, blasigen Glase. Das feine Pulver reagirt mit einem Tropfen Wasser auf Curcumapapier in kurzer Zeit deutlich alkalisch. Von Salzsäure wird es sehr schnell unter Bildung vollkommener Gallerte zersetzt.

Das Mineral findet sich in einem bräunlichgrauen etwas zersetzten Melaphyrmandelstein in Partien von Hühnereigrösse mit etwas Calcit.

Die Analyse ergab:

Kieselsäure .	39,60 p.C.	mit	21,1 p.C.	Sauerstoff
Thonerde . .	31,55 "	"	14,7 "	"
Kalkerde . .	11,98 "	"	3,4 "	"
Natron . . .	4,10 "	"	1,2 "	"
Wasser . . .	13,10 "	"	11,6 "	"
	100,33			

Die ziemlich zahlreich vorhandenen Analysen dieses Minerals geben

36,8 — 41,0 Kieselsäure,
30,0 — 33,0 Thonerde,
10,7 — 15,4 Kalkerde,
0 — 6,5 Natron,
11,5 — 13,4 Wasser

und weichen damit soweit von einander ab, dass verschiedene chemische Formeln für die einzelnen Vorkommnisse anwendbar wären. Nichtsdestoweniger macht es die Uebereinstimmung der krystallographischen und optischen Eigenschaften der verschiedenen Varietäten rathsam, alle unter einer Species zu begreifen.

Die Abweichungen in den Bestandtheilen lassen sich sowohl aus ursprünglichen Verschiedenheiten der absetzenden Solutionen, als auch durch daraufgefolgte Auslaugungsprocesse erklären. Bei dem geringen Wiederstand, welchen das Mineral lösenden Agentien entgegensetzt, hat besonders der letztere Gedanke die meiste Wahrscheinlichkeit für sich.

Analogie und Experiment sprechen dafür, dass durch die Atmosphärilien Kieselsäure und Alkali extrahirt worden. Bei einer Vergleichung der Analysen*) sieht man fast durchgängig die Kieselsäure mit dem Natrongehalt abnehmen.

*) Rammelsberg, Handb. d. Mineralchemie, p. 791 (c.).

XXXIII.

Mittheilungen, chemischen und physikalischen Inhalts.

Von

Prof. Dr. Boettger.

(Aus. d. Jahresber. d. physikal. Vereins in Frankfurt a./M. von 1866—1867.)

1) Ueber ein sehr auffallendes Verhalten verschiedener Stoffe zu Schwefelwasserstoffgas.

Die Eigenschaft eines Gemisches von Thalliumtrioxyd und sogenanntem Goldschwefel (Antimonsupersulfid), sich bei einer verhältnissmässig ganz schwachen Friction ruhig zu entzünden, auf welche ich vor längerer Zeit aufmerksam gemacht *), so wie die von Dr. Carstanjen jüngst beobachtete Thatsache, dass Schwefelwasserstoffgas beim Aufströmen auf Thalliumtrioxyd sich entzünde, gab mir Veranlassung zur Anstellung einer grossen Reihe von Versuchen, um zu ermitteln, ob nicht vielleicht noch andere Stoffe ein ähnliches Verhalten zu Schwefelwasserstoffgas zu erkennen geben möchten. Es lag die Vermuthung nahe, dass besonders solche Körper diese Eigenschaft mit dem Thalliumtrioxyd gemein haben möchten, welche sich sowohl durch einen grossen Sauerstoffgehalt, wie dadurch auszeichnen, dass sie einen Theil ihres Sauerstoffs mit Leichtigkeit auf andere Körper übertragen. In der That fand ich im Verfolge meiner Versuche diese Vermuthung im Ganzen genommen, bestätigt, indess wurden dabei doch auch solche Stoffe von mir ermittelt, welche, völlig sauerstofffrei, dennoch ein ganz gleiches Verhalten zu genanntem Gase beurkundeten.

Mit Uebergehung einer grossen Anzahl von Stoffen, welche sich im Ganzen genommen völlig indifferent zu Schwefelwasserstoffgas verhielten, will ich hier nur derjenigen Erwähnung thun, welche sich durch ein besonders auffallendes Verhalten zu diesem Gase auszeichneten. Bei diesen meinen Versuchen wurde ein Gas in Anwendung gebracht, welches bei seinem Aufströmen auf die nachbenannten Stoffe zuvor

*) Man vergl. d. Jahresber. f. d. Rechnungsjahr 1865—1866, p. 56.

eine kleine mit etwas Wasser gefüllte Waschflasche zu passiren hatte und aus einer circa 1 *Linie* weiten Glasröhre entwich. Das Gas, in einem einer Doebereiner'schen Zündmaschine ähnlichen Apparate, aus erbsengrossen Stücken Schwefeleisen und Salzsäure entwickelt, ward jedesmal unter nicht allzuschwachem Druck direct auf die zuvor theils ganz fein geriebenen, staubtrocknen, in einem Porcellanschälchen befindlichen Stoffe geleitet, so zwar, dass der Gasausströmungsröhre die Versuchsobjecte jedesmal auf einige nur wenige Linien betragende Entfernung genähert wurden.

Chemisch reines, staubtrocknes *Mangansuperoxyd*, dessgleichen *Bleisuperoxyd* entzündet das Schwefelwasserstoffgas blitzschnell; Mangansuperoxydhydrat verhält sich indifferent. Das auf elektrolytischem Wege gewonnene, oftmals mit Wasser ausgesüsste, gehörig getrocknete und fein gepulverte *Silbersuperoxyd* entflammt das Gas augenblicklich unter Bildung von Schwefelsilber. *Baryumsuperoxyd* erhitzt sich, dem Gasstrome nur kurze Zeit ausgesetzt, sehr stark, unter Verwandlung in Schwefelbaryum. Staubtrocknes *Kupfersuperoxyd* erglüht, ohne das Gas zu entzünden, ebenso verhält sich das *Nickelsuperoxyd*. *Kobaltsuperoxyd* verhält sich völlig indifferent. *Silberoxyd* erhitzt sich sehr stark, unter Bildung von Schwefelsilber, kommt aber weder zum Glühen, noch entzündet es das Gas. *Phosphorkupfer* (das durch Kochen einer gesättigten Kupfervitriollösung mit Phosphor bereitete Präparat) erhitzt sich bis zum schwachen Erglühen, aber ohne das Gas zu entzünden. *Acetylensilber* explodirt beim Daraufleiten des Gases blitzschnell mit grosser Heftigkeit. *Acetylensilber-Ammoniak* wird glühend, ohne zu explodiren und ohne das Gas zu entzünden. *Chlorigsaures Bleioxyd* entzündet das Gas blitzschnell ohne Explosion. *Chlorsaures Silberoxyd-Natron* sowie *chlorsaures Silberoxyd-Kali* (über deren leichte Gewinnungsweise später ausführlich Bericht von mir erstattet werden wird) entzünden das Gas blitzschnell, ohne Verpuffung. *Knallsaures Silberoxyd* explodirt momentan aufs heftigste. *Citronensaures Silberoxyd* verwandelt sich, unter Ausstossung eines sehr starken weissen Dampfes in Schwefelsilber, ohne das Gas zu entzünden. *Jodsaures Silberoxyd* entzündet das

Gas blitzschnell. *Jodsaures Bleioxyd* verhält sich indifferent. *Jodsaures Thalliumoxydul* entzündet das Gas schnell, unter Ausstossung eines starken, röthlich gefärbten Joddampfes. *Jodsaures Kupferoxyd* erhitzt sich stark, unter Ausstossung einer grossen Menge von Joddampf, ohne das Gas zu entzünden. *Jodsaures Chromoxyd* kommt zum schwachen Glühen, unter Ausstossung einer grossen Menge von Joddampf, ohne das Gas zu entzünden; ebenso verhält sich das *jodsaure Quecksilberoxydul*, das *jodsaure Uranoxyd*, das *jodsaure Wismuthoxyd* und das *jodsaure Eisenoxydul. Bernsteinsaures Silberoxyd* verwandelt sich, unter Ausstossung eines sehr starken weissen Dampfes in Schwefelsilber, ohne das Gas zu entzünden. *Oxalsaures Silberoxyd* wird unter schwach zischender Verpuffung zersetzt, ohne das Gas zu entzünden. *Weinsaures Silberoxyd* verwandelt sich augenblicklich in sehr poröses lockeres Schwefelsilber, ohne das Gas zu entzünden und ohne sich erheblich zu erhitzen; ebenso verhält sich das *äpfelsaure Silberoxyd*, mit dem Unterschiede, dass sich dasselbe etwas stärker erhitzt und eine grosse Menge eines weissen Dampfes ausstösst. *Oxalsaures Quecksilberoxyd* schwärzt sich, unter Verknistern und Ausstossung einer grossen Menge weisser Quecksilberdämpfe, entzündet aber das Gas nicht. *Oxalsaures Quecksilberoxydul* verhält sich ähnlich, ohne jedoch das Phänomen des Verknisterns zu zeigen. *Chromsaures Kupferoxyd*, erhalten durch gegenseitige Zerlegung von salpetersaurem Kupferoxyd und neutralem chromsauren Kali, wird augenblicklich glühend und entzündet das Gas. *Chromsaures* und *chlorsaures Thalliumoxydul* verhalten sich indifferent, dessgleichen *neutrales chromsaures Bleioxyd;* dagegen entzündet das *chromsaure Wismuthoxyd* das Schwefelwasserstoffgas blitzschnell. *Jodstickstoff* explodirt beim Aufleiten des Gases momentan, ohne das Gas zu entzünden. *Mit Platinschwarz eingeriebene Schiesswolle* verpufft beim Daraufleiten des Gases augenblicklich. *Bromsaures Silberoxyd* entzündet das Gas blitzschnell. *Bromsaures Thalliumoxydul* verhält sich indifferent. *Bromsaures Quecksilberoxydul* entzündet das Gas augenblicklich, während das *bromsaure Quecksilberoxyd* sich völlig passiv verhält.

---

2) Ueber die Verwendung des Antimons an Stelle der Retortenkohle zu hydroelektrischen Zwecken.

Es ist auffallend, dass das für thermoelektrische Ketten so vielfach verwendete Antimon, für *hydroelektrische* Zwecke, meines Wissens nach so wenig experimentell benutzt worden ist. Da dasselbe nun bekanntlich unter den *gewöhnlichen* Metallen als das elektronegativste (weit negativer als z. B. Kupfer, Silber, Platin u. s. w.) in der elektrochemischen Spannungsreihe, unmittelbar dem Kohlenstoffe folgt, und ausserdem von verdünnter Schwefelsäure nicht im mindesten angegriffen wird, überdiess auch nicht die so ausserordentlich störend wirkenden fremdartigen Beimischungen enthält, welche man so oft bei künstlich bereiteten sowohl, wie bei sogenannten Retorten-Kohlen antrifft, so liegt auf der Hand, dass dasselbe mit Zink combinirt, zur Verwendung solcher Volta'scher Batterien, bei denen ein perpetuirliches Geschlossensein der Kette, wie z. B. bei Läutewerken, elektrischen Hausschellen, beim Vergolden und Versilbern unedler Metalle u. s. w. nicht erforderlich ist, gewiss mit grossem Vortheil werde zu verwenden sein. In der That habe ich diess vollständig bestätigt gefunden. Verbindet man einen gehörig amalgamirten, in einer völlig gesättigten Lösung gleicher Theile Kochsalz und Bittersalz stehenden Zinkblechcylinder, mit einem mit verdünnter Schwefelsäure umgebenen in einer mattgebrannten Thonzelle befindlichen massiven Block metallischen Antimons, so ist man im Stande, mit wenigen solcher Elemente weit bedeutendere Effecte zu erzielen, als mit der gleichen Anzahl Daniell'scher, Minotto'scher, Leclanche'scher und ähnlicher Elemente, und deren Stärke sich, meinen Beobachtungen zufolge, ausserordentlich lange constant erweist. Eine in Thätigkeit gesetzte Batterie der Art von 5 kleinen Elementen hat sich mir seit einer halbjährigen Benutzung auf das Vollständigste bewährt.

---

3) Ueber eine sehr geeignete Flüssigkeit zum Verplatiniren von Kupfer, Messing, Neusilber u. dergl.

Eine Flüssigkeit, welche sich besonders gut zum Verplatiniren von Kupfer, Messing und Neusilber auf elektroly-

tischem Wege eignet, der man zugleich eine ganz beliebige Concentration geben kann, um sie für längere Zeit benutzen zu können, erhält man, meinen Beobachtungen zufolge, wenn man zu einer Auflösung von Platinchlorid so lange fein gepulvertes kohlensaures Natron setzt, bis kein Aufbrausen (von entweichender Kohlensäure herrührend) mehr wahrzunehmen ist, dann eine kleine Quantität Stärkezucker darin auflöst und schliesslich so viel Kochsalz hinzufügt, bis beim Verplatiniren das sich ausscheidende Metall nicht mehr schwärzlich erscheint, sondern eine rein weisse Platinfarbe zu erkennen giebt. — Handelt es sich darum, kleinere aus den oben genannten unedlen Metallen gefertigte Gegenstände in grosser Anzahl auf einmal und zwar nur oberflächlich mit einer ganz dünnen Schicht Platin zu bekleiden, z. B. kupferne Nägel, messingene Nadeln u. dergl., so lässt sich diess schon durch eine einfache Contactwirkung zu Wege bringen. Es genügt nämlich dazu schon, dass man die zu verplatinirenden kleinen Gegenstände in ein *siebartig durchlöchertes Zinkgefäss* legt und dieses in die bis auf circa 60° C. erwärmte Platinsolution auf wenige Augenblicke eintaucht, die Gegenstände sodann abwäscht und schliesslich in Sägespänen trocknet.

---

4) Ueber ein bewährtes Verfahren, Zinkbleche zur Annahme eines festhaftenden Oelfarbanstrichs vorzubereiten.

Es ist eine allseitig bekannte Erfahrung, dass Oelfarbanstriche auf Zink, welches namentlich den Witterungseinflüssen ausgesetzt ist, nicht haften. Man hat zwar in neuerer Zeit verschiedenartige Mittel in Vorschlag gebracht, diesem Uebelstande abzuhelfen, indess, meines Wissens, bis jetzt ohne besonderen Erfolg. Bereitet man indess, meinen Erfahrungen zufolge, eine Art Beize (mit welcher man das Zinkblech vor seinem Anstrich mit Oelfarben gleichförmig überpinselt), welche die Eigenschaft hat bei ihrer Berührung mit metallischem Zink, dessen Oberfläche in eine dünne Schicht von basischem Chlorzink und gleichzeitig in sogenanntes amorphes Messing zu verwandeln, so erreicht man seinen Zweck, ein solch vorbereitetes Zinkblech mit einem dauerhaften Oelfarb-

anstrich zu versehen, auf das Vollständigste. Eine Beize von der folgenden Zusammensetzung hat sich zu dem genannten Zwecke vollkommen bewährt. Man löst 1 Th. Kupferchlorid, 1 Th. salpetersaures Kupferoxyd, 1 Th. Salmiak in 64 Th. Wasser, dem man noch 1 Th. rohe käufliche Salzsäure zusetzt, auf. Ein Zinkblech, welches mit dieser Beize mittelst eines breiten Pinsels bestrichen wird, nimmt unmittelbar nach erfolgtem Anstrich eine tief schwarze Farbe an, die sich nach dem Eintrocknen (d. h. nach Verlauf von ca. 12—24 Stunden) in eine schmutzig dunkel weissgraue Farbennüance verwandelt, auf welcher nunmehr jeder Oelfarbanstrich fest haftet. Eine auf diese Weise behandelte, einige 20 Fuss lange und 6 Fuss hohe, mit einem grünen Oelfarbanstriche versehene Zinkblechverkleidung hat sich im Freien, und zwar allen Witterungseinflüssen des vorigen Sommers und während dieses Winters ausgesetzt, aufs Vollständigste bewährt.

---

5) Verwendung eines Decoctes der Guillayarinde (Seifenwurzelrinde) für physikalische Zwecke.

Mit einem *möglichst concentrirten* Decoct der Guillayarinde lassen sich, meinen Beobachtungen zufolge, ungewöhnlich grosse, lange andauernde, nicht leicht zerspringende und dabei äusserst dünnwandige, den Seifenblasen vollkommen gleichende Gestalten mit prächtig schillernden Farben erzeugen. Zu dem Ende braucht man nur den Hals eines circa 3 Zoll weiten Glastrichters mit einer 2 Fuss langen Caoutchoucröhre zu verbinden, die weite Trichteröffnung horizontal einige Zoll tief in das kalte Decoct (das sich bezüglich der hier in Rede stehenden Eigenschaft *jahrelang* brauchbar erweist) einzutauchen und dann langsam und vorsichtig die an den Seitenwänden des Trichters haftende schleimige Flüssigkeit durch schwaches Einblasen von Luft zu beliebig grossen Blasen anschwellen zu lassen. Hat man *zwei* solche Trichter vorgerichtet, so lässt sich, indem man eine bereits angefertigte Blase mittelst der Caoutchoucröhre an einem passenden Stative aufgehängt, mit einer zweiten gleich grossen Blase jene kräftig anstossen, ohne dass ein Zerplatzen der

einen oder der anderen Blase zu befürchten steht, ja man kann, indem man die eine Blase mit der Caoutchoucröhre aufgehängt hat, den Glastrichter der anderen Blasvorrichtung hart an diese Blase ansetzen, ohne befürchten zu brauchen, dass die Blase platzt; es lässt sich sogar mit dem angesetzten Trichterrohre die Blase noch bedeutend erweitern und ist man überdiess auch im Stande, auf diese und ähnliche Weise die mannichfaltigsten Hohlgestalten zu Wege zu bringen, sobald man nur die Luft in der angenäherten Trichtervorrichtung recht behutsam und langsam comprimirt.

---

6) Ueber die Anfertigung eines ungemein lockeren reinen Chromoxyds.

Reibt man 1 Gewth. *Pikrinsäure* mit 2 Gewth. fein gepulvertem und vollkommen ausgetrockneten *doppeltchromsauren Ammoniak* innig zusammen (wobei man weder eine Entzündung noch Explosion zu befürchten hat), so erhält man ein Gemisch, welches in einem flachen Porcellanschälchen mit einem glimmenden Holzspan berührt, unter lebhaftem Funkensprühen sich zersetzt und ein *ausgezeichnet schönes, überaus lockeres* Chromoxyd von hellgrüner Farbe hinterlässt. Bei Wiederholung dieses besonders zu einem Collegienversuch sich eignenden Verfahrens thut man gut, dem Porcellanschälchen einen grossen umfangreichen Bogen weissen Papiers zu unterbreiten.

---

7) Ueber den Einfluss, welchen gewisse Harze, wenn diese dem Rhodanquecksilber incorporirt werden, auf dessen Zersetzungsproduct ausüben.

Benetzt man oberflächlich ein circa 1 Zoll langes und 2 bis 3 Linien im Durchmesser haltendes (in Cylinderform gebrachtes) Stück Rhodanquecksilber (eine gewöhnliche sogenannte Pharaoschlange) mit einer *mässig* concentrirten alkoholischen Lösung von *Schellack*, so sieht man nach erfolgtem Austrocknen des kleinen Cylinders, bei seiner durch einen angenäherten brennenden Holzspahn erfolgenden Zersetzung, schlangenähnliche Gebilde von *gesprenkeltem* Ansehen ent-

stehen, während bei gleicher Behandlung eines solchen Cylinders mit einer ätherischen *Dammarharzlösung intensiv schwarz* gefärbte Gebilde zum Vorschein kommen.

---

8) Ueber eine auffallende Verschiedenheit in der Funkenbildung beim Abbrennen sogenannter Japanesischer Blitz- oder Sternähren.

Wenn man den in der funkensprühenden Masse der sogenannten Japanesischen Blitz- oder Sternähren enthaltenen Kalisalpeter durch *Chilisalpeter* (salpetersaures Natron) ersetzt, so sieht man beim Abbrennen einer solchen Aehre zunächst ein glühendes, mit einer *gelblichgrünen Gaszone* umgebenes Kügelchen entstehen, aus welchem statt dendritenförmiger Funken (wie die gewöhnlichen aus Japan stammenden, Kalisalpeter haltigen Aehren sie zeigen) intensiv gelb gefärbte, *schneeflockenähnliche* Funken massenhaft umhersprühen. — Nach mehrfach abgeänderten Mischungsverhältnissen habe ich zur Anfertigung solcher Blitzähren die nachstehend verzeichneten Verhältnisse als die zweckmässigsten erkannt: Die Masse, welche beim Abbrennen sich so verhält wie die der aus Japan stammenden Blitzähren (d. h. dendritenförmige Funken auswirft) erlangt man durch inniges Vermischen, resp. Zusammenreiben von 3 Gewth. Russ, 8 Gewth. Schwefelblumen und 15 Gewth. staubtrockenen Kalisalpeter. Die schneeflockenähnliche Funken auswerfende Masse dagegen durch inniges Vermischen von 2 Gewth. fein gesiebter Lindenkohle, 4 Gewth. Schwefelblumen und 7 Gewth. staubtrockenem Natronsalpeter. Bei Anfertigung solcher Blitzähren verfährt man so, dass man aus dem feinsten sogenannten Seidenpapier des Handels (Briefcopirpapier) circa 6 Zoll lange Streifen schneidet, die an dem einen Ende ½ Zoll breit sind und bis zu dem anderen Ende immer schmäler, spitz zulaufen. Rollt man diese schmalen Papierstreifen spiralförmig ganz dicht, von dem spitzen Ende anfangend, zusammen und hüllt dabei in den unteren breiten Theil des Papierstreifens von den angegebenen Gemengen je 2 bis 3 Grm. ein, so hat man die Japanesischen Blitzähren aufs täuschendste nachgeahmt.

---

9) Leichte Gewinnungsweise eines chemisch reinen Sauerstoffgases.

Eine sehr einfache Bereitungsweise von *chemisch reinem,* weder Spuren von Chlor noch Ozon enthaltenden Sauerstoffgase besteht darin, dass man trockenes, fein zerriebenes *übermangansaures Kali* in einer kleinen Glasretorte oder Kugelröhre schwach erhitzt. Man erhält dabei zwar nur ca. 10 p.C. des in dem genannten Salze enthaltenen Sauerstoffs, indess lässt sich der nicht unbedeutende lockere und staubtrockene Rückstand des zerlegten Salzes, welcher aus einem Gemisch von mangansaurem Kali und Manganoxyd besteht, sehr leicht auf bekannte Weise wieder in übermangansaures Kali überführen.

XXXIV.

Notizen.

1) Ueber die Zersetzung des Terpentinöls bei der Glühhitze.

Von

H. Hlasiwetz und **F. Hinterberger.**

Leitet man Terpentinöldampf durch eine rothglühende eiserne Röhre, welche mit Porcellanstücken angefüllt ist, so erhält man als Zersetzungsproducte ein Gas, etwas Kohle und in einer Condensationsvorrichtung eine dunkelbraune ölige Flüssigkeit von benzolähnlichem Geruch, welche leichter als Wasser ist. Die Kohle legt sich als spiegelnder schwarzer Ueberzug auf das Porcellan, das Gas brennt wie Leuchtgas. 100 C.C. Terpentinöl gaben im Durchschnitt 60 C.C. Flüssigkeit, etwa 16,800 C.C. Gas und 2 Grm. Kohle.

Destillirt man die braune Flüssigkeit mit Wasser, so erhält man ein goldgelbes Rectificat und eine schwarze theerartige Masse als Rückstand. 100 C.C. des braunen Rohproducts gaben 81 C.C. gelbes Oel, dessen Geruch viel reiner und angenehmer war als früher. Das Rectificat der flüssigen Zersetzungsproducte betrug mithin etwa die Hälfte des angewandten Terpentinöls. Es wurde mit geschmolzenem Chlor-

calcium erwärmt und einer fractionirten Destillation unterworfen. Ein Liter gab hierbei folgende Mengen bei den bezeichneten Temperaturen:

100 C.C.	bei	107—130° C.
50 „	„	130—135° „
70 „	„	135—140° „
90 „	„	140—145° „
100 „	„	145—150° „
220 „	„	150—160° „
150 „	„	160—170° „
90 „	„	170—180° „
50 „	„	180—190° „
40 „	„	190—200° „
40 „	Rückstand.	

Jede dieser zehn gelblich gefärbten Fractionen wurde nochmals für sich fractionirt und es wurden hierbei bis 110° farblose und von 110—200° lichtgelbe Flüssigkeiten erhalten.

Die Fractionen wurden immer bei, von fünf zu fünf Grad steigender Temperatur abgenommen.

Die erste derselben ging nun schon bei 60° über; ihre Menge war die kleinste. Die Quantitäten stiegen dann, bis das Thermometer 140° erreichte.

Zwischen 140 und 160° destillirte der grösste Theil. Zuletzt erreichte das Thermometer 200°. Ein kleiner Rest in der Retorte war rothbraun gefärbt. Die Partie, welche zwischen 160 und 170° erhalten war, gab bei der Analyse Zahlen, welche der Formel C_5H_8, also einem Isomeren des Terpentinöls am nächsten kamen. Allein eine neue fractionirte Destillation dieses Antheils gab zuerst eine farblose sehr flüchtige Flüssigkeit, welche schon bei 30° in ein schwaches Sieden gerieth. Bei dieser Destillation beobachtet man die merkwürdige Erscheinung, dass immer eine plötzliche Zersetzung eintritt, wenn etwa zwei Drittel der Flüssigkeit abdestillirt sind. Ohne äussere Wärmezufuhr erhöht sich dann die Temperatur bis auf 130°, die Flüssigkeit fährt fort zu sieden, färbt sich gelb und explodirt dann. Nach erfolgter Explosion findet man in der Vorlage eine rothgelbe Flüssigkeit und in der Retorte eine rothe dickliche Masse. Während

der Zersetzung entwickelt sich eine Masse weisser Dämpfe, welche wie die des Aldehyds die Schleimhäute der Augen und des Kehlkopfes afficiren. Wäscht man die rothen Zersetzungsproducte mit Wasser, so nimmt dieses eine saure Reaction an und reducirt Silberlösung mit Leichtigkeit. Der in Wasser unlösliche Theil löst sich sehr leicht in Alkohol und färbt die Haut dauernd orangeroth.

Wie man sieht liefert also die Zersetzung des Terpentinöls in der Hitze eine ganze Reihe von Kohlenwasserstoffen, deren Trennung voraussichtlich schwierig und zeitraubend sein wird. Die Vff. geben daher vorläufig bloss diese Notiz, um anzuzeigen, dass sie mit einem genaueren Studium beschäftigt sind und behalten sich vor, das Resultat desselben später ausführlich mitzutheilen. Vorversuche haben bereits gezeigt, dass die meisten der Producte sich leicht nitriren und bromiren lassen. (Anz. d. Wien. Akad.)

---

2) Ueber das Einfachschwefelkobalt.

Von

Th. Hiortdahl.

(Compt. rend. t. **65**, p. 75.)

Das wasserfreie Einfach-Schwefelkobalt ist noch nicht genau bekannt. Die Schwefelverbindung, welche man erhält, wenn man metallisches Kobalt mit Schwefel schmilzt, ist nach Proust von metallischem Glanze und grauer Farbe. Nach Berzelius ist es von graugelber Farbe und nach Berthier erhält man es beim Erhitzen von schwefelsaurem Salz mit Kohle als einen grauen magnetischen Körper.

Die Versuche, die ich angestellt habe, zeigen, dass es ausser dem Einfach-Schwefelkobalt noch eine zweite Verbindung von der Formel $Co_4S_3 = (Co_2S + 2CoS)$ giebt und wahrscheinlich gehören auch die eben genannten Schwefelungsstufen hierher.

Wenn man über rothglühendes schwarzes Kobaltoxyd (Oxyd des Handels) Schwefelwasserstoffgas leitet, so scheidet sich eine Schwefelverbindung in kleinen geschmolzenen messingfarbenen Kugeln ab, die vom Magnet stark angezogen werden. Die Analyse gab:

Kobalt	. . . .	71,4
Schwefel	. . .	28,6

Die Formel Co_4S_3 fordert

Kobalt	. . .	71,09
Schwefel	. . .	28,91

Diese Verbindung ist jedenfalls identisch mit der von Proust, deren Zusammensetzung ist

Kobalt	. . . .	71,5
Schwefel	. . .	28,5

Um das Einfach-Schwefelkobalt darzustellen muss man das Verfahren von Sainte-Claire Deville und Troost anwenden. Schmilzt man wasserfreies schwefelsaures Kobaltoxyd mit Schwefelbaryum und überschüssigem Chlornatrium, so findet man nach dem Erkalten kleine glänzende Prismen in der geschmolzenen Masse verstreut. Dieselben sind stahlgrau, mit einem Stich ins Bronzegelbe und von ausgezeichnetem Metallglanz. In Säuren sind sie leicht löslich; sie lösen sich selbst obgleich langsam in Essigsäure. Bei Gegenwart von Wasser verwandeln sie sich nach und nach in Sulfat.

Die Analyse dieser Schwefelverbindung, die sich nur schwierig von anhängendem schwefelsauren Baryt und Schwefelbaryum befreien liess, gab folgende Zahlen:

		I.	II.
Kobalt	. . .	62,6	64,5
Schwefel	. . .	37,4	35,5

Die Formel CoS fordert

Kobalt	. . .	65,22
Schwefel	. . .	34,78

Die Krystalle werden vom Magnet nicht angezogen, während die Verbindung Co_4S_3 diess sehr auffallend zeigt. Es findet hier ein ähnliches Verhältniss wie bei den Schwefelungsstufen des Eisens statt.

Das einfach Schwefelkobalt findet sich überdiess in nicht krystallisirten Massen bei Bajpootanah in Ostindien und hat den Namen *Syepoorit* erhalten.

---

3) Ueber das Glykogen

hat Bizio neuerdings Versuche angestellt (Compt. rend. t. 65, p. 175). Die stärkeähnliche Substanz, die der Verf. in den

wirbellosen Thieren fand, besteht wirklich aus Glykogen, wie sich aus den Eigenschaften ergiebt. Wenn man es nach der Fällung durch Alkohol an freier Luft langsam trocknen lässt, damit nach dem Verdampfen des Alkohols es sich mit der Luftfeuchtigkeit sättige, so erhält man es immer als eine durchscheinende gummiartige Masse. In Pulverform scheidet es sich beim raschen Trocknen ab. In Berührung mit Caseïn und Albumin geht es nicht in Milchsäuregährung über; es zeigte erst nach mehreren Tagen eine sehr schwach saure Reaction. Dagegen erzeugt sich hierbei eine Substanz, welche weinsaures Kupferoxyd-Kali reducirt und welche durch Bierhefe in Gährung versetzt wird. Der Vf. analysirte das Glykogen in verschiedenen Stadien der Austrocknung und erhielt sowohl für das bei 100° getrocknete als auch für das bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure im luftleeren Raume getrocknete die Formel $C_6H_{10}O_5$. Die über Chlorcalcium bei gewöhnlicher Temperatur getrocknete Substanz gab dagegen die Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$. Es bleibt also in diesem Falle 1 Mol. Wasser bei der Gruppe $C_{12}H_{20}O_{10}$. Letztere Formel hält der Vf. für die richtige, da sie in vollständiger Uebereinstimmung mit den Untersuchungen des Dextrin von Musculus steht. Der Niederschlag, welchen Glykogen mit dreibasisch essigsaurem Bleioxyd giebt, besteht nach der Analyse des Vfs. aus $C_{12}H_{18}\overset{II}{Pb}O_{10}$.

4) Conservirung des Schwefelwasserstoffwassers.

Lepage (Journ. d. pharm. et de chim. Avril 1866) giebt an, dass das Glycerin dem Schwefelwasserstoffwasser eine gewisse Stabilität ertheilt. Er verdünnt reines Glycerin mit gleichviel Wasser und sättigt das Gemisch mit Schwefelwasserstoffgas. Das Gemisch löst weniger Gas auf als reines Wasser, nämlich nur 60 Th., wenn reines Wasser 100 aufnimmt, aber die Lösung, welche nach der Bereitung 60° des Sulfhydrometers zeigte, ist so beständig, dass sie in einer öfters geöffneten Flasche aufbewahrt nach 2 Monaten noch 55° zeigte.

XXXV.

Chemische Untersuchung der Mineralquelle zu Niederselters.

Von

Prof. Dr. R. Fresenius,
Geheimem Hofrathe.

A. Allgemeine und physikalische Verhältnisse.

Die Mineralquelle zu Niederselters, die seit Jahrhunderten bekannte und weitberühmte, der Prototyp wohlschmeckender Säuerlinge, kommt nahe bei dem Orte Niederselters und zwar südlich von demselben zu Tage. Die Fassung der Quelle ist der Art, dass das Wasser in einem viereckigen, gemauerten, mit Holz ausgekleideten Schachte aufsteigt. Der Querschnitt des Schachtes ist quadratisch, jede Seite misst 28 Zoll oder 84 Cm. Die Tiefe vom obersten Ablauf bis zum Boden beträgt 12 Fuss 2 Zoll oder 3,66 Meter. $12^1/_2$ Zoll (37,5 Cm.) unter dem oberen Ablauf befindet sich das Rohr, welches das Wasser nach den Füllkrahnen führt. Auf dem obersten Rande des Schachtes liegt ein Kranz von Marmor und auf diesem ein abnehmbarer Holzdeckel.

Das Wasser der Quelle erscheint zwar äusserst klar, doch schwimmen darin, bei sehr aufmerksamer Betrachtung, schon im Brunnenschachte sichtbare, beim Prüfen des Inhalts einer frisch gefüllten, grossen, weissen Flasche leicht bemerkbare, kleine, ockerfarbige, der Hauptsache nach aus Eisenoxydhydrat bestehende Flöckchen umher. Der Wasserspiegel ist durch aufsteigende, grosse und ziemlich reichliche Gasblasen in steter Bewegung; daneben bemerkt man zahllose, sich aus dem Wasser entbindende, kleine Glasbläschen.

In einem mit Selterser Wasser frisch gefüllten Glase setzen sich sehr reichliche Gasperlen an.

Der Geschmack des Wassers ist erfrischend, weich, ein wenig salzig, stark prickelnd, äusserst angenehm, — einen Geruch zeigt dasselbe nicht, wenn man nicht die Empfindung, welche die sich aus dem Wasser entbindende Kohlensäure in der Nase erregt, so nennen will. Beim Schütteln in halb ge-

füllter Flasche entbindet sich ziemlich viel Gas; ein anderer Geruch als der der Kohlensäure ist auch hierbei nicht wahrzunehmen.

Die Temperatur des Wassers ist stets höher als die mittlere Quellentemperatur, aber in verschiedenen Jahreszeiten nicht vollkommen constant.

Am 24. August 1863 betrug sie, bei 22° C. = 17,6° R. Luftwärme, oben im Schacht 15,8° C. = 12,64° R., am Ablauf 16° C. = 12,8° R. — die Temperatur des Wassers der Wasserleitung, welches zum Spülen der Krüge dient, war an diesem Tage 13,2° C. und die des Pumpbrunnens am südlichen Ende von Niederselters, gegenüber dem Gasthause des Herrn Caspari, 11,7° C.

Am 11. April 1859 hatte dagegen, bei 12,7° C. = 10,16° R. Luftwärme, das Wasser des Selterser Mineralbrunnens oben im Schachte 15,1° C. = 12,08° R., am Ablaufe 15° C. = 12° R. An diesem Tage zeigte das Wasser der Wasserleitung 9° C. und das des oben genannten Pumpbrunnens 9,6° C.

Die Wassermenge, welche die Selterser Mineralquelle liefert, ist sehr bedeutend, aber nicht immer ganz gleich.

Am obersten Ablauf flossen am 12. April 1859 in einer Minute

12 Liter,

am 24. August 1863 in einer Minute

12,5 Liter

ab.

Aus den Krahnen, also bei einem um 12,5 Zoll tieferen Wasserstande, flossen ohne Druck einer aufgestauten Wassersäule ab:

am 12. April 1859 in einer Minute

17,76 Liter,

am 24. August 1863 in einer Minute

19,40 Liter.

Jene Bestimmungen wurden ausgeführt, indem ich beobachtete, dass ein 8 Cölnische Maass = 11,5 Liter fassendes Gefäss sich im Mittel mehrerer Versuche in 57,5, beziehungsweise 55,0 Secunden füllte, — diese aber in der Art, dass ich alles an den 8 Krahnen, ohne Druck aufgestaueten Wassers,

ablaufende Wasser, in ganzen Krügen auffangen liess. In 15 Minuten wurden 218, beziehungsweise 238, Krüge gefüllt, von denen 9 elf Liter fassen.

Die Wassermenge, welche am oberen Ablauf freiwillig abfliesst, verhält sich somit zu der an den 12,5 Zoll tiefer liegenden Krahnen abfliessenden fast genau wie

2 : 3.

Nimmt man von den beiden oben erwähnten Zahlen 17,76 und 19,4 das Mittel mit 18,58 und berechnet mit Hülfe dieser Mittelzahl die Wassermenge, welche an den Krahnen in einer Stunde und in 24 Stunden abläuft, so ergeben sich

in einer Stunde 1114,8 Liter,
in 24 Stunden 26755,2 Liter.

Lässt man eine grosse, mit Selterser Wasser ganz gefüllte Flasche 12 Stunden lang stehen, so erscheint das Wasser ein wenig weisslich opalisirend; bei längerem Stehen wird es gelblich opalisirend. Stets bemerkt man am Boden der Flasche schon nach wenigen Stunden die abgesetzten Ockerflöckchen, welche als solche in dem Wasser der Quelle suspendirt waren. Bei Zusatz von Salzsäure wird das opalisirend gewordene Wasser unter starker Kohlensäureentwickelung wieder ganz klar. Das Opalisiren rührt von dem ersten Einflusse des atmosphärischen Sauerstoffs her, welcher schon beim Füllen des Wassers von diesem aufgenommen wird. Er verbindet sich mit dem im Wasser gelösten Eisenoxydul zu Eisenoxyd, dessen erstgebildete Portionen sich, vereinigt mit Phosphorsäure, Kieselsäure etc. niederschlagen und die weissliche Trübung bedingen; später geht alles Eisenoxydul in Eisenoxyd über, welches sich nun als Hydrat in Gestalt ockerfarbiger Flocken absetzt. Der beschriebene Process vollzieht sich theilweise auch schon im Brunnenschachte, daher man denselben ganz mit Ockerflocken ausgekleidet findet. — Länger in Krügen aufbewahrtes Wasser enthält kein Eisenoxydul mehr und erscheint, abgesehen von dem am Boden der Flaschen oder Krüge ziemlich fest abgesetzten, geringen gelblichen Niederschlage, vollkommen klar.

Das spec. Gew. des Wassers, mittelst der von mir neu angegebenen, für so gasreiche Wasser allein anwendbaren

Methode (Zeitschrift f. analyt. Chemie. Jahrg. I, p. 178), bei 21,5° C. bestimmt, ergab sich gleich

1,00332.

B. Chemische Untersuchung.

Zu den wichtigsten Reagentien verhält sich das der Quelle frisch entnommene Wasser also:

Wässeriges Ammoniak erzeugt anfangs nur eine geringe Trübung, welche sich bald verstärkt.

Salzsäure veranlasst starke Kohlensäureentwickelung.

Chlorbaryum zu dem mit Salzsäure angesäuerten Wasser gesetzt, veranlasst anfangs keine Trübung, allmählich bildet sich ein geringer Niederschlag von schwefelsaurem Baryt.

Salpetersaures Silberoxyd erzeugt in dem mit Salpetersäure angesäuerten Wasser einen sehr starken käsigen Niederschlag.

Oxalsaures Ammon bewirkt starke Trübung, später ziemlich erheblichen Niederschlag.

Ferridcyankalium färbt das mit Salzsäure angesäuerte Wasser anfangs schwach, allmählich stärker blau.

Gerbsäure veranlasst anfangs eine schwache, allmählich eine stärkere violettrothe Färbung.

Gallussäure färbt schwärzlich violett, anfangs schwach, allmählich sehr deutlich.

Mit Jodkalium, Stärkekleister und verdünnter Schwefelsäure versetzt, tritt keine Blaufärbung ein (Abwesenheit von salpetrigsauren Salzen).

Beim Kochen liefert das Wasser einen schwach gelblich gefärbten Niederschlag und nimmt stark alkalische Reaction an.

Die qualitative Analyse, nach der in meiner Anleitung zur qualitativen Analyse angegebenen Methode ausgeführt, gab folgende Bestandtheile des Wassers zu erkennen:

Natron	Strontian
Kali	Kalk
(Cäsion)	Magnesia
(Rubidion)	Thonerde
Lithion	Eisenoxydul
Ammon	Manganoxydul
Baryt	(Kobaltoxydul)

Schwefelsäure	Brom
Kohlensäure	Jod
Phosphorsäure	Stickgas
Kieselsäure	(Sauerstoffgas)
(Borsäure)	(Leichtes Kohlenwasserstoffgas).
Chlor	

Die eingeklammerten Bestandtheile waren ihrer geringen Menge halber nicht mehr quantitativ bestimmbar. — Zur Nachweisung derselben wurden 150 Pfund Wasser verwandt. Fluor, Thallium und organische Substanzen liessen sich in dem so erhaltenen Abdampfungsrückstande nicht mit Bestimmtheit nachweisen, ebensowenig salpetrigsaure Salze in dem frischen Wasser (siehe oben).

In dem im Brunnenschachte abgesetzten Ocker, welcher mir in grosser Menge und in sehr reiner Beschaffenheit zu Gebote stand, liessen sich, wie sich aus B. IV ergiebt, noch einige weitere Bestandtheile nachweisen.

Das der Quelle frei entströmende Gas ist der Hauptsache nach Kohlensäure mit einer mässigen Beimengung von Stickgas und einer sehr geringen von Sauerstoff- und von leichtem Kohlenwasserstoffgas.

Die *quantitative Analyse* wurde in allen wesentlichen Theilen mindestens doppelt ausgeführt. Das Verfahren und die Originalzahlen sind nachstehend angegeben. Das zu der Untersuchung verwandte Wasser ist am 24. August 1863 von mir der Quelle entnommen und in Flaschen mit eingeriebenen Stopfen in mein Laboratorium nach Wiesbaden transportirt worden. Die Bestimmung der Kohlensäure wurde selbstverständlich an der Quelle vorbereitet.

Nach Anführung der Originalzahlen folgt unter II. die Berechnung der Analyse und unter III. die Zusammenstellung der Bestandtheile des Wassers, dann folgt unter IV. die Analyse des aus der Quelle sich abscheidenden Ockers und unter V. die der Gase, welche der Quelle frei entströmen.

1) *Bestimmung des Chlor-, Brom- und Jodsilbers zusammen.*

a) 152,305 Wasser gaben 0,8770 Chlor-, Brom-, Jodsilber, entsprechend . . . . 5,75818 p.M.

b) 134,169 Wasser gaben 0,7740, entsprechend . . . . 5,76884 „

Mittel 5,76351 p.M.

2) *Bestimmung des Broms und Jods.*

a) 65296 Grm. Wasser wurden in einem eisernen Kessel zur Trockne gebracht, der Rückstand mit Weingeist von 96 p.C. erschöpft, das Filtrat unter Zusatz eines Tropfens Kalilauge zur Trockne gebracht, der Rückstand mit kochendem Weingeist von 96 p.C. erschöpft, das Filtrat wieder unter Zusatz eines Tropfens Kalilauge zur Trockne gebracht und der stark alkalische Rückstand mit grosser Vorsicht ganz gelinde geglüht. Man behandelte jetzt mit Wasser, engte das Filtrat ein, säuerte mit verdünnter Schwefelsäure an, fügte wenige Gramm Schwefelkohlenstoff und 2 Tropfen einer Lösung von Untersalpetersäure in concentrirter Schwefelsäure zu. Nach dem Schütteln erschien der Schwefelkohlenstoff schön violett gefärbt. Er wurde von der wässerigen (Bromalkalimetall enthaltenden) Flüssigkeit getrennt, ausgewaschen und dann so lange von einer verdünnten titrirten Lösung von unterschwefligsaurem Natron zugefügt, bis der Schwefelkohlenstoff entfärbt erschien. Verbraucht wurden 10,6 C.C. einer Lösung, von der 20,11 C.C. 0,0035 Grm. Jod entsprachen. In 65296 Grm. Selterser Wasser sind daher 0,001845 Grm. Jod, entsprechend . . . . 0,0000282 p.M.

b) Die von dem das Jod enthaltenden Schwefelkohlenstoff getrennte Flüssigkeit lieferte, mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt, 2,0819 Grm. alles Brom und einen Antheil Chlor enthaltendes Chlor-Brom-Silber. 0,7043 Grm. desselben lieferten mit der grössten Vorsicht im Chlorstrom erhitzt 0,6956 Chlorsilber, die 2,0819 Grm. Chlor-Brom-Silber würden also, auf gleiche Art behandelt, geliefert haben 2,0562. Aus der Gewichtsabnahme = 0,0257 berechnet sich der Bromgehalt in 65296 Grm. Wasser zu 0,04616 Grm. Brom, entsprechend

0,000706 p.M.

3) *Bestimmung des Chlors.*

Die Menge des Chlor-Brom-Jodsilbers beträgt nach 1
5,76351 p. M.

Davon geht ab das dem Brom entsprechende Bromsilber 0,001659

Das dem Jod entsprechende Jodsilber 0,000052

Summe 0,00171 „

Rest: Chlorsilber 5,76180 p. M.

entsprechend Chlor 1,42448 „

4) *Bestimmung der Schwefelsäure.*

a) 2411 Wasser lieferten, mit Salzsäure angesäuert, durch Abdampfen concentrirt, und mit Chlorbaryum gefällt, 0,1492 schwefelsauren Baryt, entsprechend Schwefelsäure
0,02124 p. M.

b) 1763 Wasser lieferten 0,1093 schwefelsauren Baryt, entsprechend Schwefelsäure . 0,02128 „

Mittel 0,02126 p. M.

5) *Bestimmung der Kohlensäure.*

Die Bestimmung der Kohlensäure wurde genau nach dem von mir angegebenen Verfahren *) ausgeführt. Das zum Einfüllen in die gewogenen, Kalkhydrat und Chlorcalcium enthaltenden Kolben dienende Wasser war unmittelbar der Quelle entnommen und zwar das zu den Versuchen a) und b) verwandte mittelst eines Stechhebers, das aus der Tiefe des Brunnenschachtes (Versuche c und d) mittelst des von mir eigens construirten Apparats **).

Wasser oben aus dem Schacht.

a) 221,331 Wasser lieferten 0,7640 Kohlensäure, entsprechend . . . . 3,45184 p. M.

b) 221,246 lieferten 0,7654, entsprechend 3,45949 „

*) Meine Zeitschrift f. analyt. Chem., Jahrg. II, p. 49, — meine Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse, 5. Aufl., p. 673 u. 691.

**) Meine Zeitschr. f. analyt. Chem. I, 175, — meine Anleitung zur quant. Analyse, 5. Aufl., p. 672.

Wasser aus der Tiefe des Schachtes.

c) 250,398 lieferten 0,8654, entsprechend	3,45609	„
d) 230,044 lieferten 0,7952, entsprechend	3,45673	„
Mittel	3,45604	p. M.

6) *Bestimmung der Kieselsäure.*

An der Quelle gefüllte, 7—8 Liter fassende, weisse Glasflaschen liess man verschlossen und gegen Licht geschützt 2 Stunden stehen, bis sich die im Wasser suspendirten Ockerflöckchen abgesetzt hatten, dann entleerte man das obere, von Flöckchen freie Wasser in Glasflaschen von 2—3 Liter Inhalt. Der gesammte Inhalt je einer solchen wurde zu den Bestimmungen 6—9 verwandt.

a) 2470,5 Wasser lieferten, nach dem Abdampfen unter Zusatz von Salzsäure, Austrocknen des Rückstandes und Behandeln desselben mit Salzsäure und Wasser, 0,0524 Kieselsäure, entsprechend . . . . 0,02121 p. C.

b) 2415,5 Wasser lieferten 0,0514 Kieselsäure, entsprechend . . . . 0,02128 „

Mittel 0,02125 p. C.

7) *Bestimmung des Eisenoxyduls und des suspendirten Eisenoxydhydrats.*

a) Das in 6, a erhaltene, von der Kieselsäure getrennte Filtrat wurde mit Ammon gefällt, der Ueberschuss des Ammons durch gelindes Sieden entfernt, der Niederschlag abfiltrirt, wieder in Salzsäure gelöst und auf gleiche Art nochmals gefällt. 2470,5 Wasser lieferten 0,0066 Niederschlag, entsprechend . . . . 0,002671 p. M.

b) Das in 6, b erhaltene Filtrat lieferte 0,0063 Niederschlag, entsprechend . . . . 0,002608 „

Mittel 0,002640 p. M.

Da dieser Niederschlag ausser Eisenoxyd auch die geringen Antheile Phosphorsäure und Thonerde enthielt, so sind deren Mengen von demselben abzuziehen. Dieselben betragen nach 12 zusammen . . . . , . . 0,000550 „

Rest: Eisenoxyd 0,002090 p. M.

entsprechend Eisenoxydul 0,001881 „

c) Um auch die Menge der durchschnittlich im Wasser suspendirten Eisenflöckchen zu erfahren, wurde eine grössere Menge Wasser, wie es aus den Krahnen bei vollkommener Ruhe der Quelle ablief, verwendet, nämlich 25654 Grm. Nachdem die Kieselsäure abgeschieden und der Ammonniederschlag doppelt gefällt war, wurde er, um die unter diesen Umständen nicht ganz zuverlässige Correction für Phosphorsäure- und Thonerdegehalt zu umgehen, in Salzsäure gelöst, aus der mit etwas Weinsteinsäure und Ammon versetzten Flüssigkeit mit Schwefelammonium gefällt, das Schwefeleisen durch Glühen unter Schwefelzusatz im Wasserstoffstrom in wasserfreies Sulfür übergeführt und als solches gewogen. Erhalten wurden 0,1818 Grm., entsprechend Eisenoxydul

	0,002530 p. M.
Zieht man hiervon das zuvor gefundene Eisenoxydul ab mit	0,001881 „
so drückt der Rest	0,000649 „
entsprechend Eisenoxyd	0,000721 „

aus, wieviel Eisen in Form von Ockerflöckchen im Wasser suspendirt ist. Da aber, wie sich aus der unten mitgetheilten Analyse des Ockers ergiebt, 46,19 Eisenoxyd 100 Ocker entsprechen, so beträgt die Menge der im Wasser suspendirten Ockerflöckchen 0,001561.

8) *Bestimmung des Kalks.*

Die von Kieselsäure und Eisenoxyd befreiten Filtrate wurden mit oxalsaurem Ammon im Ueberschuss versetzt, die Niederschläge nach längerem Stehen abfiltrirt, etwas ausgewaschen, in Salzsäure gelöst, mit Ammon unter Zusatz von etwas oxalsaurem Ammon wieder ausgefällt, nach längerem Absitzen abfiltrirt, ausgewaschen und die oxalsauren Salze durch vorsichtiges Glühen in kohlensaure Salze verwandelt.

a) 2470,5 Wasser lieferten 0,7646 kohlensauren Kalk sammt kohlensaurem Strontian, entsprechend	0,309492 p. M.
b) 2415,5 Wasser lieferten 0,7520, entsprechend	0,311320 „
Mittel	0,310406 „

Hiervon geht ab die kleine Menge beigemengten kohlensauren Strontians, welche nach 12 beträgt	0,002180 p. M.
Der Rest ist der kohlensaure Kalk . .	0,308226 „
entsprechend Kalk	0,172606 „

9) *Bestimmung der Magnesia.*

Die in 8 erhaltenen Filtrate wurden zur Trockne verdampft, die Ammonsalze durch Glühen entfernt, die Rückstände mit Salzsäure und Wasser aufgenommen, die Magnesia als phosphorsaure Ammonmagnesia gefällt und diese in pyrophosphorsaure Magnesia übergeführt.

a) 2470,5 Wasser lieferten 0,6670 pyrophosphorsaure Magnesia, entsprechend Magnesia	0,09729 p. M.
b) 2415,5 Wasser lieferten 0,6387 pyrophosphorsaure Magnesia, entsprechend Magnesia .	0,09528 „
Mittel	0,09628 p. M.

10) *Bestimmung des Kalis, Natrons und Lithions zusammen.*

Eine abgewogene Menge Wasser wurde mit Salzsäure angesäuert, mit einer zur Fällung der Schwefelsäure eben genügenden Menge Chlorbaryum versetzt, durch Abdampfen concentrirt, mit reiner Kalkmilch bis zur stark alkalischen Reaction versetzt und gekocht. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltrirt, das Filtrat mit Ammon und kohlensaurem Ammon gefällt, die von dem kohlensauren Kalke abfiltrirte Flüssigkeit zur Trockne verdampft und der Rückstand geglüht. Nachdem derselbe in Wasser aufgenommen war, wurden die obigen Operationen zur Abscheidung der Magnesia und des Kalks unter Anwendung möglichst geringer Reagentienüberschüsse wiederholt und schliesslich die reinen Chloralkalimetalle gewogen.

1000,6 Wasser lieferten 3,371 Chloralkalimetalle, entsprechend	3,36897 p. M.
1086,0 Wasser lieferten 3,6485, entsprechend	3,35958 „
Mittel	3,36427 „

11) *Bestimmung des Kalis.*

Aus den in 10 erhaltenen Chloralkalimetallen wurde das Kali als Kaliumplatinchlorid abgeschieden.

1000,6 Wasser lieferten 0,1886 Kaliumplatinchlorid, entsprechend Kali	0,03633 p. M.
1086,0 Wasser lieferten 0,203 Kaliumplatinchlorid, entsprechend Kali	0,03603 „
Mittel	0,03618 „
entsprechend Chlorkalium	0,05727 „

12) *Bestimmung des Lithions, Strontians, Baryts, Mangans, der Thonerde und der Phosphorsäure.*

Die Bestimmung dieser in kleineren Mengen vorhandenen Bestandtheile führte ich genau nach den Methoden aus, welche ich in der fünften Auflage meiner Anleitung zur quantitativen Analyse Seite 692—695 angegeben habe. Da sich dieselben nicht in wenigen Worten angeben lassen, so verweise ich auf das betreffende Werk.

25654 Wasser lieferten:

a) 0,0050 schwefelsauren Baryt, entsprechend Baryt	0,00013 p. M.
b) 0,0698 schwefelsauren Strontian, entsprechend Strontian	0,00153 „
c) 0,0103 wasserfreies Mangansulfür, entsprechend Manganoxydul	0,00032 „
d) 0,0114 phosphorsaure Thonerde und	
e) 0,0046 der weiter vorhandenen Phosphorsäure entsprechende pyrophosphorsaure Magnesia.	
Aus d ergiebt sich ein Gehalt an Thonerde, entsprechend	0,00018 „
Aus d und e ein Gehalt an Phosphorsäure, entsprechend	0,00037 „
f) 0,0839 reines basisch phosphorsaures Lithion ($3LiO,PO_5$), entsprechend Lithion . .	0,00127 „
oder Chlorlithium	0,003598 „

13) *Bestimmung des Natrons.*

Die Summe der fixen Chloralkalimetalle betrug nach (10)		3,36427 p. M.
Davon geht ab		
das Chlorkalium (11) mit	0,05727	
das Chlorlithium (12)	0,00360	
	zusammen	0,06087 „
Der Rest ist das Chlornatrium		3,30340 „
entsprechend Natron		1,75172 „

14) *Bestimmung des Ammons.*

a) 3009,96 Wasser wurden nach dem Ansäuern mit Salzsäure in einer Tubulatretorte stark concentrirt, der Rückstand nach Zusatz von reiner Kalkmilch in eine etwas Salzsäure enthaltende Vorlage destillirt, der entstandene Salmiak als Ammoniumplatinchlorid abgeschieden und aus diesem durch Glühen Platin dargestellt. Erhalten 0,0291 Grm., entsprechend Ammoniumoxyd . . . . 0,00254 p. M.

b) 3009,96 Wasser lieferten ferner 0,0293 Platin, entsprechend Ammoniumoxyd . . . 0,00255 „

Mittel 0,002545 „

15) *Bestimmung der Salpetersäure.*

3009,96 Wasser wurden in einer Retorte auf einen geringen Rest eingedampft, der Rückstand nach Zusatz von reiner concentrirter Kalilauge, von Zink und frisch geglühter Eisenfeile erhitzt, das aus der Salpetersäure entstandene Ammoniak in einer etwas Salzsäure enthaltenden Vorlage aufgefangen und als Ammoniumplatinchlorid abgeschieden. Durch Glühen desselben wurden erhalten 0,0214 Grm. Platin, entsprechend Salpetersäure . . . . 0,00388 p. M.

16) *Bestimmung der Gesammtmenge der fixen Bestandtheile.*

281,75 Grm. Wasser lieferten in einer Platinschale auf dem Wasserbade verdampft 1,0765 bei 180° C. getrockneten Rückstand, entsprechend . . . . 3,82076 p. M.

17) *Bestimmung des Stickgases.*

737 C.C. Wasser lieferten beim Auskochen und Auffangen des ausgetriebenen Gases über Kalilauge, reducirt auf 0° und

0,76 M. Luftdruck, 2,4 C.C. Stickgas, 1000 liefern somit 3,26 C.C. oder 0,004088 Grm.

II. Berechnung der Analyse.

a) *Schwefelsaures Kali.*

Schwefelsäure ist vorhanden (4)	0,02126	p. M.
bindend Kali	0,02504	„
zu schwefelsaurem Kali	0,04630	„

b) *Chlorkalium.*

Kali ist vorhanden (11)	0,03618	„
Davon ist gebunden an Schwefelsäure (a)	0,02505	„
Rest	0,01114	„
entsprechend Kalium	0,00925	„
bindend Chlor	0,00838	„
zu Chlorkalium	0,01763	„

c) *Chlornatrium.*

Chlor ist vorhanden (3)	1,42448	„
Davon ist gebunden an Kalium (b)	0,00838	„
Rest	1,41610	„
bindend Natrium	0,91851	„
zu Chlornatrium	2,33461	„

d) *Bromnatrium.*

Brom ist vorhanden (2)	0,000706	„
bindend Natrium	0,000203	„
zu Bromnatrium	0,000909	„

e) *Jodnatrium.*

Jod ist vorhanden (2)	0,000028	„
bindend Natrium	0,000005	„
zu Jodnatrium	0,000033	„

f) *Salpetersaures Natron.*

Salpetersäure ist vorhanden (15)	0,00388	„
bindend Natron	0,00223	„
zu salpetersaurem Natron	0,00611	„

g) *Phosphorsaure Thonerde.*

Thonerde ist vorhanden (12)	0,00018	„
bindend Phosphorsäure	0,00025	„
zu phosphorsaurer Thonerde	0,00043	„

h) *Phosphorsaures Natron.*

Phosphorsäure ist vorhanden (12)		0,00037	„
Davon ist gebunden an Thonerde (g)		0,00025	„
Rest		0,00012	„
bindend Natron	0,00010		
bindend basisches Wasser	0,00001		
zusammen		0,00011	„
zu neutralem phosphorsauren Natron		0,00023	„

i) *Kohlensaures Lithion.*

Lithion ist vorhanden (12)		0,00127 p. M.
bindend Kohlensäure		0,00186 „
zu einfach kohlensaurem Lithion		0,00313 „

k) *Kohlensaures Natron.*

Natron ist vorhanden (13)		1,751730 „
Davon ist abzuziehen:		
Das dem Chlornatrium entsprechende Natron	1,237990	
Das dem Bromnatrium entsprechende	0,000270	
Das dem Jodnatrium entsprechende	0,000007	
Das an Salpetersäure gebundene	0,002230	
Das an Phosphorsäure gebundene	0,000100	
zusammen		1,240597 „
der Rest		0,511133 „
bindet Kohlensäure		0,362740 „
zu einfach kohlensaurem Natron		0,873873 „

l) *Kohlensaures Ammon.*

Ammon ist vorhanden (14)	0,00254 „
bindend Kohlensäure	0,00215 „
zu einfach kohlensaurem Ammon	0,00469 „

m) *Kohlensaurer Baryt.*

Baryt ist vorhanden (12)	0,000130 „
bindend Kohlensäure	0,000037 „
zu einfach kohlensaurem Baryt	0,000167 „

n) *Kohlensaurer Strontian.*

Strontian ist vorhanden (12)	0,00153 „
bindend Kohlensäure	0,00065 „
zu einfach kohlensaurem Strontian	0,00218 „

o) *Kohlensaurer Kalk.*

Kalk ist vorhanden (8)	0,172606 „
bindend Kohlensäure	0,135620 „
zu einfach kohlensaurem Kalk	0,308226 „

p) *Kohlensaure Magnesia.*

Magnesia ist vorhanden (9)	0,09628 „
bindend Kohlensäure	0,10591 „
zu einfach kohlensaurer Magnesia	0,20219 „

q) *Kohlensaures Eisenoxydul.*

Eisenoxydul ist vorhanden (7)	0,001881 „
bindend Kohlensäure	0,001149 „
zu einfach kohlensaurem Eisenoxydul	0,003030 „

r) *Kohlensaures Manganoxydul.*

Manganoxydul ist vorhanden (12)	0,00032 „
bindend Kohlensäure	0,00019 „
zu einfach kohlensaurem Manganoxydul	0,00051 „

s) *Ockerflöckchen* (suspendirt).

Ockerflöckchen sind vorhanden (7)		0,001561 p. M.

t) *Kieselsäure.*

Kieselsäure ist vorhanden (6)		0,02125 „

u) *Freie Kohlensäure.*

Kohlensäure ist im Ganzen vorhanden (5) . . .		3,456040 „
Davon ist gebunden:		
an Natron	0,362740	
„ Lithion	0,001860	
„ Ammon	0,002150	
„ Baryt	0,000037	
„ Strontian	0,000650	
„ Kalk	0,135620	
„ Magnesia	0,105910	
„ Eisenoxydul	0,001149	
„ Manganoxydul	0,000190	
	zusammen	0,610306 „
	Rest	2,845734 „
Davon ist gebunden mit den einfach kohlensauren Salzen zu doppelt-kohlensauren		0,610306 „
Rest: völlig freie Kohlensäure		2,235428 „

III. Zusammenstellung.

Das Niederselterser Wasser enthält:

a) Die kohlensauren Salze als einfache Carbonate berechnet:

α) In wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

	In 1000 Th.	Im Pfund = 7680 Gran
Kohlensaures Natron	0,873873	6,711345
Kohlensaures Lithion	0,003130	0,024038
Kohlensaures Ammon	0,004690	0,036019
Kohlensauren Baryt	0,000167	0,001282
Kohlensauren Strontian	0,002180	0,016742
Kohlensauren Kalk	0,308226	2,367176
Kohlensaure Magnesia	0,202190	1,552819
Kohlensaures Eisenoxydul	0,003030	0,023270
Kohlensaures Manganoxydul	0,000510	0,003917
Chlorkalium	0,017630	0,135398
Chlornatrium	2,334610	17,929805
Bromnatrium	0,000909	0,006981
Jodnatrium	0,000033	0,000253
Schwefelsaures Kali	0,046300	0,355584
Phosphorsaures Natron	0,000230	0,001766
Uebertrag	3,797708	29,166395

	In 1000 Th.	Im Pfund = 7680 Gran
Uebertrag	3,797708	29,166395
Salpetersaures Natron	0,006110	0,046925
Phosphorsaure Thonerde	0,000430	0,003302
Kieselsäure	0,021250	0,163200
Suspendirte Ockerflöckchen	0,001561	0,011988
Summe der festen Bestandtheile . . .	3,827059	29,391810
Kohlensäure, mit den Carbonaten zu Bicarbonaten verbundene	0,610306	4,687150
Kohlensäure, völlig freie	2,235428	17,168087
Stickgas	0,004088	0,031395
Summe aller Bestandtheile	6,676881	51,278442

β) In unwägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

Chlorcäsium, Chlorrubidium, Kohlensaures Kobaltoxydul, Borsaures Natron, Leichtes Kohlenwasserstoffgas, Sauerstoffgas.

b) Die kohlensauren Salze als wasserfreie Bicarbonate berechnet:

α) In wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

	In 1000 Th.	Im Pfund = 7680 Gran
Doppelt kohlensaures Natron	1,236613	9,497187
Doppelt kohlensaures Lithion	0,004990	0,038323
Doppelt kohlensaures Ammon . . .	0,006840	0,052531
Doppelt kohlensauren Baryt	0,000204	0,001567
Doppelt kohlensauren Strontian . . .	0,002830	0,021734
Doppelt kohlensauren Kalk	0,443846	3,408737
Doppelt kohlensaure Magnesia . . .	0,308100	2,366208
Doppelt kohlensaures Eisenoxydul . .	0,004179	0,032095
Doppelt kohlensaures Manganoxydul .	0,000700	0,005376
Chlorkalium	0,017630	0,135398
Chlornatrium	2,334610	17,929805
Bromnatrium	0,000909	0,006981
Jodnatrium	0,000033	0,000253
Schwefelsaures Kali	0,046300	0,355584
Phosphorsaures Natron	0,000230	0,001766
Salpetersaures Natron	0,006110	0,046925
Phosphorsaure Thonerde	0,000430	0,003302
Kieselsäure	0,021250	0,163200
Suspendirte Ockerflöckchen	0,001561	0,011988
Summe	4,437365	34,078960
Kohlensäure, völlig freie	2,235428	17,168087
Stickgas	0,004088	0,031395
Summe aller Bestandtheile	6,676881	51,278442

β) In unwägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:
Siehe a.

Auf Volumina berechnet beträgt bei Quellentemperatur (16° C.) und Normalbarometerstand:

a) die völlig freie Kohlensäure:

In 1000 C.C. Wasser 1204,26 C.C.
Im Pfunde = 32 Kubikzoll 35,54 Kubikzoll.

b) Die freie und halbgebundene Kohlensäure:

In 1000 C.C. Wasser 1533,05 C.C.
Im Pfunde = 32 Kubikzoll 49,05 Kubikzoll.

IV. Untersuchung des aus dem Niederselterser Mineralbrunnen abgesetzten Ockers.

Der im Brunnenschachte des Niederselterser Brunnens abgesetzte Ocker wurde bei der Reinigung des Schachtes mit grosser Sorgfalt gesammelt und mir von Seiten des Brunnen-Comptoirs zu Niederselters überschickt. Nachdem der schön rothe, noch halbflüssige Ocker vollkommen ausgewaschen und bei 100° getrocknet war, enthielt er folgende Bestandtheile:

	Bestandtheil	
	Eisenoxyd	46,19 p.C.
	Kupferoxyd	0,03 „ *)
In verdünnter Salzsäure löslich.	Zinkoxyd	0,04 „ *)
	Kobaltoxydul	Spur
	Nickeloxydul	Spur
	Antimonoxyd	Spur.
	Arsensäure	0,02 „
	Baryt	0,07 „
	Strontian	Spur
	Kalk	0,86 „
	Magnesia	0,08 „
	Phosphorsäure	0,36 „
	Kohlensäure	1,22 „
	Kieselsäure	0,83 „
	Wasser, chemisch gebundenes	10,15 „
	Organische Substanzen	geringe Mengen
	Uebertrag	59,85 p.C.

*) In Betreff dieser beiden Bestandtheile bleibt der Zweifel, ob sie wirklich dem Wasser angehören oder etwa dem messingenen Ablaufrohr ihre Anwesenheit verdanken.

	Uebertrag	59,85 p.C.
In verdünnter Salzsäure unlöslich.	Thonerde	3,54 „
	Eisenoxyd	0,47 „
	Kalk	0,13 „
	Magnesia	0,31 „
	Kieselsäure	35,54 „
		99,84 p.C.

V. Untersuchung der Gase, welche aus dem Niederselterser Brunnen mit dem Wasser ausströmen.

Es ist bereits im Eingang erwähnt worden, dass aus dem Niederselterser Mineralbrunnen fortwährend Gase ausströmen. Die Quantität derselben ist ziemlich bedeutend, liess sich aber bei der Art der Fassung des Brunnens ohne umfassende Vorkehrungen nicht messen.

Hängt man einen auf geeignete Art beschwerten Glastrichter in den Brunnenschacht und verbindet dessen Röhre mit einem langen und durch einen Quetschhahn verschlossenen Kautschuckschlauch, so sammeln sich die aufsteigenden Gasblasen unter dem Trichter und entweichen beim Oeffnen des Hahnes durch den Schlauch. Nachdem das Gas längere Zeit auf diese Art ausgeströmt ist, kann man sicher sein, dass es von atmosphärischer Luft, welche anfangs im Trichter und Schlauche war, vollkommen frei ist.

140 C.C. des so aufgefangenen Gases hinterliessen (am 24. August 1863) 4,2 und 4,3 C.C., im Mittel 4,25 C.C. unabsorbirbaren Gases.

Um die Natur dieses unabsorbirbaren Gases genauer zu erforschen, wurde an der Quelle eine grössere Menge über Kalilauge aufgefangen, in zugeschmolzenen Glasröhren nach Wiesbaden transportirt und einer genauen Analyse unterworfen. Es zeigte sich dabei, dass das Gas Stickgas war, mit sehr geringen Beimengungen von Sauerstoff- und leichtem Kohlenwasserstoffgas.

100 Volumina des der Quelle frei entströmenden Gases bestehen somit aus

96,07 Kohlensäure,
3,03 Stickgas, mit Spuren von Sauerstoff und leichtem Kohlenwasserstoff.
100,00

C. Vergleichung der neuen Analyse des Niederselterser Mineralbrunnens mit früheren.

Die erste chemische Untersuchung des Selterser Mineralwassers wurde 1770 von Torbern Bergmann vorgenommen. Die unvollkommenen Methoden, nach denen man zu jener Zeit die einzelnen Bestandtheile zu trennen suchte, lassen eine Vergleichung der damals ermittelten Zahlen mit den jetzt erhaltenen nicht als zulässig erscheinen. — Die erste umfassende und genauere Analyse wurde 1794 von Andreä in Hannover und J. Fr. Westrumb, Apotheker und Bergcommissär in Hameln, vorgenommen. Letzterer veröffentlichte 1813 ein die Analyse enthaltendes Schriftchen*). 1826 führte Prof. Gust. Bischof**) und nachher T. A. A. Struve die Analyse des Selterser Wassers aus. Später wurde, wenn man von den weniger vollständigen Analysen von Döbereiner und Caventou absieht, das Wasser 1838 von Prof. Kastner untersucht.

Da die Art, nach welcher Säuren und Basen von den verschiedenen Chemikern zu Salzen verbunden aufgeführt worden sind, nicht sehr wesentlich von einander abweicht, so stelle ich die von den verschiedenen Analytikern erhaltenen Zahlen ohne Umrechnung in folgender Tabelle zusammen, und füge das, was zur Vergleichung noch weiter nöthig ist, am Schlusse bei. — Die Westrumb'schen Zahlen gebe ich nach der von Prof. G. Bischof vorgenommenen Umrechnung auf wasserfreie Salze.

---

*) Beschreibung von Selters, dem Herrn Dr. Ferd. Wurzer zur Prüfung vorgelegt von Joh. Fr. Westrumb.

**) Bischof, Chemische Untersuchung der Mineralwasser zu Geilnau, Fachingen und Selters; Bonn 1826.

1000 Th. Wasser enthalten nach:

	Westrumb 1794	G. Bischof 1826	Struve	Kastner 1838	Fresenius 1863.
Kohlensaures Natron . .	0,8726	0,76244	0,80146	0,80176	0,87387
Kohlensaures Lithion . .	—	—	Spur	0,00004	0,00313
Kohlensaures Ammon . .	—	—	—	—	0,00469
Kohlensauren Baryt . .	—	—	0,00021	—	0,00017
Kohlensauren Strontian .	—	—	0,00250	0,00100	0,00218
Kohlensauren Kalk . . .	0,3374	0,24313	0,28479	0,24183	0,30823
Kohlensaure Magnesia . .	0,2071	0,20772	0,17943	0,21973	0,20219
Kohlensaures Eisenoxydul	0,0178	0,02008	geringe	0,01022	0,00303
„ Manganoxydul	—		Mengen	0,00029	0,00051
Chlorkalium	—	—	0,04662	0,03766	0,01763
Chlornatrium	2,2225	2,12051	2,25160	2,24329	2,33461
Bromnatrium	—	—	—	0,00002	0,00091
Jodnatrium	—	—	—	—	0,00003
Schwefelsaures Kali . .	—	—	0,05173	—	0,04630
Schwefelsaures Natron .	0,0504	0,03239	—	0,03405	—
Phosphorsaures Natron .	—	0,03579	—	0,03614	0,00023
Phosphorsaures Lithion .	—	—	—	0,00001	—
Salpetersaures Natron . .	—	—	—	—	0,00611
Phosphorsauren Kalk . .	—	—	0,00013	0,00004	—
Phosphorsaure Thonerde .	—	—	0,00036	0,00002	0,00043
Kieselsäure	0,0296	0,03765	0,03937	0,03255	0,02125
Fluorcalcium	—	—	0,00024	0,00021	—
Suspendirte Ockerflöckchen	—	—	—	—	0,00156
Summe	3,7374	3,45971	3,65844	3,65886	3,82706
Freie und halbgebundene Kohlensäure	—	2,35772	—	2,32600	2,84573
Stickgas	—	—	—	0,00111	0,00409

Da in der gegebenen Uebersicht von den Hauptbestandtheilen die Schwefelsäure in manchen Analysen an Kali, in andern an Natron gebunden ist, so vergleichen wir sie nachstehend im freien Zustand.

Es fand in 1000 Th. Wasser Schwefelsäure:

Westrumb 1794	0,02830
Bischof 1826	0,01825
Struve	0,02375
Kastner 1838	0,01918
Fresenius 1864	0,02126

Will man aus der Vergleichung älterer Analysen mit neuen einen Schluss auf die Veränderlichkeit oder Unveränderlichkeit eines Mineralwassers ziehen, so muss man sich namentlich an die Bestandtheile halten, zu deren Bestimmung schon seit langer Zeit genügend genaue Bestimmungsmethoden in Gebrauch waren, im vorliegenden Falle also an das kohlensaure Natron, das Chlornatrium, den kohlensauren Kalk, die kohlensaure Magnesia, die Schwefelsäure und die Gesammtmenge der festen Bestandtheile. — Wirft man auf diese einen aufmerksamen Blick, so ergiebt sich mit unwiderleglicher Gewissheit:

1) *dass sich das Selterser Wasser während* 70 *Jahren in seinem Gehalte im Wesentlichen durchaus nicht verändert hat*, —

2) *dass es jedoch in Betreff seiner Concentration wie auch des gegenseitigen Verhältnisses der gelösten Bestandtheile kleinen Schwankungen unterliegt.*

D. Genauere Präcisirung des Grades der Gehaltsschwankungen.

Wie gering die im Vorhergehenden angedeuteten Schwankungen im Gehalte des Selterser Wassers an den ihm eigenthümlichen Bestandtheilen in der That sind, darüber bin ich in der Lage, ausführliche Mittheilungen machen zu können. — Schon im Jahre 1845 hatte ich nämlich beantragt, von Zeit zu Zeit Krüge in Selters zu deponiren, um später — wenn erforderlich — authentisches Wasser früherer Jahre zur Verfügung zu haben. Diese aufbewahrten Krüge wurden 1859 aus dem Keller des Brunnencomptoirs in Niederselters erhoben und ihr Inhalt von mir auf seine Hauptbestandtheile geprüft. Ich gebe die Resultate dieser Untersuchung in den nachstehenden Tabellen. Die erste belehrt über die Schwankungen im Gehalte an den wesentlichsten festen Bestandtheilen, als an

Chlornatrium, kohlensaurem Natron und fixem Rückstand im Ganzen.

Die Differenz der Summe der beiden ersten Salze und des fixen Rückstandes drückt, da die Quantität der anderen

Bestandtheile nicht gross ist, annähernd die Menge des kohlensauren Kalks und der kohlensauren Magnesia aus.

Da sich der Gehalt des Wassers an diesen Bestandtheilen während des Aufbewahrens nicht verändern konnte, so liefert diese Tabelle eine ganz zuverlässige Uebersicht der betreffenden Gehaltsschwankungen.

Ich nehme, um eine möglichst vollständige Uebersicht zu gewähren, in die Tabelle auch die von den früheren Analytikern gefundenen Zahlen, sowie Bestimmungen aus den Jahren 1860 und 1861 und die der neuesten Analyse in gleicher Darstellungsweise mit auf. Die kleinen Zahlen, welche unter den grösseren stehen, sind die Verhältnisszahlen, bezogen auf Chlornatrium = 100.

Die zweite Tabelle belehrt über die in dem Wasser der aufbewahrten Krüge enthaltene Gesammtkohlensäure. Sie giebt zwar auch Aufschluss über die Gehaltsschwankungen an diesem wesentlichen Bestandtheile, aber nicht einen in gleichem Maasse sicheren, wie die erste Tabelle, weil der Gehalt des aufbewahrten Wassers an Kohlensäure nicht nur von dem ursprünglichen Gehalte des eingefüllten Wassers, sondern auch davon abhängig war, in welcher Art und bei welchem Barometerstand die Krüge gefüllt worden sind und wie vollständig die Stopfen geschlossen haben.

Gehalt des Niederselterser Mineralwassers an den wesentlichsten festen Bestandtheilen, bezogen auf 1000 *Gewth. Wasser, von* 1794—1864 :

Analytiker	Jahr	Chlornatrium	Kohlensaures Natron	Kohlensaure alkalische Erden, Kieselsäure etc.	Fixer Rückstand im Ganzen
Westrumb	1794	2,2225 100	0,8726 39,26	0,6423 28,89	3,7374 168,16
G. Bischof	1826	2,1205 100	0,7624 35,95	0,5768 27,20	3,4597 163,15
Struve	?	2,2516 100	0,8015 35,59	0,6053 26,88	3,6584 162,48
Kastner	1838	2,2433 100	0,8018 35,74	0,6138 27,36	3,6589 163,11
Fresenius	1845	2,2050 100	0,8541 38,73	0,5972 27,08	3,6563 165,81

Analytiker	Jahr	Chlor-natrium	Kohlen-saures Natron	Kohlensaure alkalische Erden, Kieselsäure etc.	Fixer Rückstand im Ganzen
Fresenius	1848	2,2726 100	0,8739 38,45	0,5775 25,41	3,7241 163,86
„	1852	2,2087 100	—	—	3,6443 165,00
„	1853	2,3483 100	—	—	3,8218 162,83
„	1854	2,2960 100	—	—	3,7440 163,07
„	1856	2,2494 100	—	—	3,7380 166,18
„	1857	2,1934 100	—	—	3,5586 162,24
„	1858	—	—	—	3,47886
„	1859	2,0159 100	0,7903 39,20	0,5481 27,19	3,3543 166,44
„	1860	2,1609 100	—	—	3,5203 162,90
„	1861	2,3542 100	0,8146 34,60	0,6719 28,54	3,8407 163,06
„	1863	2,3346 100	0,8739 37,43	0,6122 26,22	3,8207 163,65

Gehalt des in ganze Krüge gefüllten Niederselterser Mineralwassers an Kohlensäure im Ganzen, bezogen auf 1000 *Gewth. Wasser:*

Zeit der Füllung	Zeit der Untersuchung	Gehalt an Kohlensäure
1845	Juli 1859	2,83155
1847	„ „	2,66120
1848	„ „	2,86685
1852 (Nov.)	„ „	2,69130
1853 (Febr.)	„ „	2,88162
1854 (Juli)	„ „	2,81666
1856 (Juli)	„ „	2,83404
1857 (Juli)	„ „	2,87588
1858 (Mai)	„ „	2,65628
1859 (April)	„ „	2,85791
1859 (April)	„ „	2,97256

Man ist geneigt, die Gehaltsschwankungen eines Mineralwassers an gelösten Bestandtheilen dem Umstande zuzu-

schreiben, dass sich dem eigentlichen Mineralwasser mehr oder weniger fremdes Wasser zugesellt, eine Annahme, die auch in nicht wenigen Fällen richtig sein mag. Bei der Selterser Quelle trifft sie aber durchaus nicht zu. In der That, wäre sie bei dieser zutreffend, so müsste offenbar in nassen Jahren, in welchen die Quelle wasserreicher ist, der Gehalt an Salzen abnehmen, denn in solchen wäre ja doch ein Zutreten fremden Wassers am meisten zu erwarten, während in trockenen Jahren ein höherer Concentrationsgrad der Quelle zu erwarten stünde. Meine Beobachtungen beweisen aber gerade das Gegentheil. In Folge der heissen und trockenen Sommer 1857, 1858 und 1859 nahm der Wasserreichthum der Selterser Quelle merklich ab und gerade während dieser Periode sank auch, wie die Tabelle zeigt, der Gehalt an festen Bestandtheilen mehr und mehr, erreichte am Ende derselben sein Minimum und steigerte sich wieder in dem Maasse, als mit der Rückkehr der atmosphärischen Niederschläge zum Normalen der Wasserreichthum der Quelle wieder zunahm und seine frühere Höhe erreichte.

Es gilt also für die Selterser Quelle der Satz: *je mehr Wasser sie liefert, um so gehaltreicher ist dasselbe*, und die Gehaltsschwankungen sind nicht von dem Zutreten fremden Wassers, sondern davon abhängig, dass bei grösserem Wasserreichthum im Boden der Process der Gesteinsauslaugung, dem die Quelle ihre Mineralbestandtheile verdankt, gesteigert, bei geringerem Wasserreichthum dagegen weniger begünstigt wird.

E. Füllung des Selterser Wassers und Haltbarkeit desselben.

Da von keinem Mineralwasser der Welt so viele Krüge gefüllt und versandt werden, als von dem Selterser, so kommen bei diesem, bezüglich der Füllung, welche grossartig organisirt sein muss, ganz besondere Gesichtspunkte in Betracht.

Als ich 1845 den Selterser Brunnen zuerst besuchte, bestand die daselbst eingeführte Füllmethode darin, dass eine grosse Anzahl von Krügen in einem Eisenkorbe vermittelst eines Krahnens gleichzeitig in den Brunnenschacht gesenkt

und gefüllt wurden. Hierbei sank der Wasserspiegel mehr und mehr und zwar um viele Fuss.

Als Vorzug dieser Füllmethode wurde vornehmlich die Möglichkeit rascher Arbeit gerühmt, — denn da während des Füllens der Wasserspiegel mehr und mehr sank, so strömte das Wasser aus der Quelle ungleich geschwinder zu; es war diess gewissermassen ein periodisches Vertiefen des Quellenabflusses, — auch kam in Folge eben dieses Umstandes das Wasser verhältnissmässig rasch nach seinem Einströmen in den Schacht in die Krüge.

Aber die Methode hatte — und das erkannte ich sehr bald — auch ihre grossen Nachtheile, denn

a) war das stete und in so grossem Maassstabe statt findende Schwanken des Wasserstandes der Quelle nothwendig von nachtheiligem Einfluss auf die tiefer in der Erde liegenden Quellenzuflüsse, in denen in demselben Verhältnisse Stauung und rasches Zuströmen wechseln mussten, wodurch die zeitweise beobachtete Trübung der Quelle ihre Erklärung fand.

b) War der Umstand, dass die Krüge in den Schacht eingetaucht wurden, wie der weitere, dass der Schacht während der ganzen Arbeit immer offen stand, eine Quelle häufiger Verunreinigungen des Wassers durch Strohtheilchen etc., die, sofern sie in die Krüge gelangten, erfahrungsmässig ein Faulwerden des Wassers zur Folge hatten. — In besonderem Grade traten diese Uebelstände beim Füllen alter Krüge hervor, von deren Reinheit im Innern man sich auch bei aller Sorgfalt nicht mit voller Sicherheit überzeugen kann.

c) Wurde die obere Wasserschicht im Schachte bei dem Eintauchen des die Krüge tragenden eisernen Korbes, dessen Grundfläche nur wenig kleiner war als der Querschnitt des Brunnenschachtes, und bei dem Ausströmen der Luft aus den sich füllenden Krügen von einem Theil ihrer Kohlensäure befreit, und es gelangte daher gerade dieses an Kohlensäure ärmere Wasser beim Füllen der folgenden Krüge in diese, so dass eigentlich immer ein durch diese Einwirkungen theilweise entkohlensäuertes Wasser zur Versendung kam.

d) Hatte die Luft ungehemmten Zutritt zu dem Wasser

des Schachtes. Es schied sich daher viel Eisenocker ab, setzte sich an den Wänden des Schachtes an und veranlasste, auch wenn der Schacht häufig gereinigt wurde, doch sehr leicht eine unverhältnissmässige Trübung des in die Krüge gelangenden Wassers durch Ockerflocken, da ja beim Eintauchen des Korbes das Wasser im ganzen Schachte in Bewegung kam und der früher abgesetzte Ocker dabei im Wasser suspendirt wurde.

In Folge meiner Vorstellungen und des Nachweises, dass das Wasser im Schachte nach längerem Füllen mit dem Korbe factisch und ganz merklich (nach meinen 1846 angestellten Untersuchungen im Verhältnisse 3,2470 : 3,3083) ärmer an Kohlensäure sei als das Wasser im Schachte vor dem Füllen, wurde daher die alte Füllmethode beseitigt und die jetzige eingeführt. Der Schacht erhielt oben einen dichten Verschluss und einen seitlichen Abfluss. 12,5 Zoll tiefer als dieser führt ein weites Rohr zu einem unmittelbar an der einen Seite des Schachtes herlaufenden Rohre, an welchem sich vier Paar Krahne befinden, so dass gleichzeitig vier Arbeiter acht Krüge zu füllen im Stande sind. Aus dem früher Gesagten aber ergiebt sich, dass auf diese Art in 24 Stunden etwa 22,000 ganze Krüge gefüllt werden können. Auf das Jahr berechnet giebt diess etwa acht Millionen Krüge.

Durch die neu eingeführte Füllmethode wurden die sämmtlichen unter a—d aufgeführten Uebelstände des alten Verfahrens sofort gänzlich beseitigt, die Quelle blieb stets ganz klar, die Ockerbildung im Schachte verminderte sich sehr auffallend und die Klagen über verdorbenes oder trübes Wasser hörten — wenigstens bezüglich des in neuen Krügen versendeten Wassers — auf. — Das Vorurtheil aber, die nach der neuen Methode gefüllten Krüge enthielten ein an freier Kohlensäure weniger reiches Wasser als die nach der alten Methode gefüllten, konnte ich nur auf die Art dauernd aus dem Felde schlagen, dass ich bat, man möge mir eine grössere Zahl nur mit Nummern versehener Krüge schicken, — die Hälfte derselben möge nach der alten Methode im Schachte, die andere Hälfte nach der neuen Methode an den Krahnen gefüllt werden; ich wolle dann den Gesammtkohlensäure-

gehalt in jedem Kruge bestimmen und erst nach Ablieferung des Resultates solle nachgesehen werden, welche Krüge nach der alten und welche nach der neuen Methode gefüllt worden wären. — Mein Verlangen wurde im September 1859 erfüllt, und bei der Untersuchung ergab sich das bemerkenswerthe Resultat, dass das Wasser aller im Schachte gefüllten Krüge (mit Ausnahme eines einzigen) ärmer an Kohlensäure war, als das der an den Krahnen gefüllten, wie diess aus der nachstehenden, die einzelnen Resultate enthaltenden Tabelle auf's Klarste hervorgeht.

Füllung an den Krahnen (neue Methode)			Füllung im Schachte (alte Methode)		
Am 6. September 1859	Nummer der Krüge	Gefundene Kohlensäure in 1000 Th.	Am 6. September 1859	Nummer der Krüge	Gefundene Kohlensäure in 1000 Th.
Morgens			Morgens		
9½ Uhr	1	2,92125	9¾ Uhr	4	2,68907
"	2	3,09006	"	5	2,65534
"	3	2,96979	"	6	2,68342
Nachmittags			Nachmittags		
2¾ Uhr	7	2,89974	1 Uhr	10	2,65664
"	8	3,00989	"	11	2,80380
"	9	2,94083	"	12	2,70466
Abends			Abends		
6¼ Uhr	13	2,88052	7½ Uhr	16	2,80535
"	14	2,86621	"	17	2,74178
"	15	2,86219	"	18	2,88983

Bei dieser Gelegenheit will ich noch die Erfahrungen mittheilen, welche ich bei meiner langjährigen Beschäftigung mit dem Selterser Wasser bezüglich des Verhältnisses zwischen dem Gesammt-Kohlensäuregehalt der Quelle und dem des in Krüge gefüllten Wassers überhaupt gemacht habe. Dass der Kohlensäurereichthum des letzteren dem des der Quelle frisch entnommenen Wassers nicht gleich sein kann, ergiebt sich leicht, wenn man erwägt:

a) dass beim Einströmen des Wassers in die Krüge durch die mechanische Bewegung Kohlensäure ausgetrieben werden muss, —

b) dass beim Einströmen das Wasser mit Luft in Berüh-

rung kommt, welche — indem sie sich theilweise im Wasser löst — Kohlensäure austreibt, —

c) dass Zeit vergeht, bis die Krüge verstopft werden, und somit dem Wasser, welches jetzt nur noch unter dem gewöhnlichen Atmosphärendrucke steht, Veranlassung und Möglichkeit gegeben ist, die unter höherem Drucke aufgenommene Kohlensäure theilweise abzugeben.

Ein richtiges Urtheil über den Grad des Kohlensäureverlustes erhält man aber (da der Kohlensäuregehalt der Quelle kein vollkommen constanter ist) nur dann, wenn man — wie diess von mir oft geschehen — den Kohlensäuregehalt des Wassers der Quelle bestimmt, zu derselben Zeit Krüge füllt und dann den Kohlensäuregehalt des darin enthaltenen Wassers ebenfalls bestimmt. Auf diese Art fand ich denn schon 1846, dass, während das Wasser im Schachte nach dem Füllen 3,2470 p. Mille Gesammtkohlensäure enthielt, das in den nach alter Art gefüllten Krügen nur einen Gehalt von 2,6211 zeigte. Der Verlust betrug somit 19,3 p.C. der Gesammtkohlensäure.

Am 13. April 1859 betrug der Gesammtkohlensäuregehalt des Wassers 3,12156 und der des an den Ablaufkrahnen nach neuer Methode bei ungestautem Wasser gefüllten Wassers 2,84534. Blieben die Krahnen geschlossen, so dass das Wasser 12,5 Zoll höher ablief, also bei Oeffnung der Krahnen unter dem Druck einer 12,5 Zoll hohen Wassersäule ausströmte, so betrug der Kohlensäuregehalt des Wassers der alsdann an den Krahnen gefüllten Krüge nur 2,75380. Die normal gefüllten zeigten somit einen Verlust von 8,8 p.C. der Gesammtkohlensäure, die bei gestautem Wasser (also bei vergrösserter Geschwindigkeit des Einströmens) gefüllten aber einen Verlust von 11,8 p.C.

Am 24. August 1863 enthielt das Wasser der Quelle, wie es aus den Ablaufkrahnen strömte, 3,36508 p. Mille Kohlensäure, das in einem zu derselben Zeit an dem Ablaufkrahnen ohne Stauung des Wassers gefüllten Kruge 3,05546, somit hatte hier ein Verlust von 9,2 p.C. der Gesammtkohlensäure stattgefunden. — Nun wissen wir aber aus der oben mitgetheilten Analyse, dass zur Zeit des letzten Versuches das

Wasser 0,611627 p. Mille an Basen zu einfach kohlensauren Salzen gebundene Kohlensäure enthielt, somit betrug der Gehalt des aus den Krahnen ablaufenden Wassers an freier und halbgebundener Kohlensäure 2,75345, der des Wassers in den Krügen 2,44383 und der Verlust daran 11,2 p.C.

Bekanntlich gilt seit langer Zeit das Selterser Mineralwasser als ein besonders haltbares. Man weiss, dass es ohne Nachtheil den Transport nach Indien und langes Aufbewahren erträgt. Meine vielfache Beschäftigung mit dem Wasser, namentlich aber die Untersuchung, deren Resultate in D. niedergelegt sind, gaben mir die beste Gelegenheit, die ungewöhnliche Haltbarkeit des Selterser Wassers zu constatiren. In der That hatte das Wasser der Krüge, welche von 1845—1859, also 14 Jahre lang aufbewahrt waren, noch volle Frische und vollkommenen Wohlgeschmack. Ich kann daher aus eigener Erfahrung den Satz niederschreiben, dass das Selterser Wasser, reinlich gefüllt und richtig aufbewahrt, sich sehr lange vollkommen gut erhält. Einen faulen Geruch, d. h. ein Auftreten von Schwefelwasserstoff im Wasser, beobachtet man nur dann, wenn fremde organische Körper (Strohtheilchen, organische Substanzen enthaltender Staub, Korkmehl oder dergleichen) in das Wasser gelangt sind. Sie reduciren bei langer Einwirkung die schwefelsauren Salze zu Schwefelmetallen, welche durch die freie Kohlensäure unter Abscheidung von Schwefelwasserstoff zerlegt werden.

Nur in einer Hinsicht unterscheidet sich das in Krügen längere Zeit aufbewahrte Selterser Wasser von dem eben in Krüge gefüllten und zwar darin, dass jenes in Folge der Einwirkung der atmosphärischen Luft, welche beim Füllen in das Wasser gelangt, wie der, welche im oberen leeren Theile des Kruges sich findet, kein gelöstes kohlensaures Eisenoxydul, sondern statt dessen einige an den Krugwandungen meist fest abgelagerte Ockertheilchen enthält. Dieser Unterschied giebt sich einer geübten Zunge allerdings zu erkennen, aber nach meinem Ermessen nicht zum Nachtheile des eisenoxydulfreien Wassers.

Was ich hier von der Haltbarkeit und dem Wohlgeschmack versandten und längere Zeit aufbewahrten Selterser

Wassers gesagt habe, hat aber nur auf das in neuen Krügen zur Versendung kommende Geltung. In Betreff des in alten Krügen (welche von den Mineralwasserhandlungen der Umgegend eingeschickt und an der Quelle gefüllt werden) versandten kann in dieser Hinsicht eine Garantie nicht gegeben werden, denn nicht selten ist in solchen Krügen früher einmal Wein, Bier oder dergleichen gewesen, so dass auch nach dem Reinigen der Krüge das in dieselben eingefüllte Selterser Wasser zuweilen nicht seinen vollen Wohlgeschmack zeigt. — Da nun gerade in den der Quelle näher liegenden Städten vorzugsweise in alte Krüge gefülltes Wasser getrunken wird, so ergiebt sich, dass man an diesen Orten in Betreff guten Selterser Wassers meist weniger gut bedient ist, als an entfernteren, wo nur neue Krüge zum Verkaufe kommen, ein Umstand, der bei Beurtheilung der Güte des Selterser Wassers nicht ausser Acht gelassen werden darf.

F. Schlusswort.

In dem Maasse, in welchem sich der Luxus fast auf allen Theilen der Erde gesteigert hat, steigerte sich auch der Absatz des Selterser Wassers, ungeachtet des Umstandes, dass seit den letzten Decennien zahlreiche Mineralwasserfabriken künstliches Selterser Wasser in grossem Massstabe darstellen und in den Handel bringen. Diese Fabrikate werden von Vielen dem ächten Selterser Wasser vorgezogen, offenbar desshalb, weil sie — ähnlich dem Champagner — eine bedeutende Menge eingepresster Kohlensäure enthalten und somit beim Oeffnen der Flasche und Ausgiessen stark moussiren. Die künstlichen Selterser Wasser sind von sehr ungleicher Güte, je nach der Sorgfalt, mit welcher das dazu verwandte Wasser gereinigt und von atmosphärischer Luft befreit wurde, je nach der Reinheit der bei seiner Darstellung verbrauchten Kohlensäure, den mehr oder minder richtigen Verhältnissen und dem Grad der Reinheit der zugesetzten Salze, wie endlich der Zweckmässigkeit der bei der Darstellung benutzten Apparate. Bei manchen Fabrikaten beobachtet man in Folge mangelhafter Einrichtungen einen metallischen Nachgeschmack, bei nicht wenigen — in Folge des Umstandes, dass die atmo-

sphärische Luft nicht, oder nicht genügend aus dem Wasser entfernt wurde — den fatalen Umstand, dass zwar das erste Glas stärker schäumt, das Wasser in der Flasche aber seinen Gehalt an Kohlensäure rasch entweichen lässt, was bei dem ächten Selterser Wasser nicht der Fall ist.

Ich kann meine Abhandlung nicht schliessen, ohne darauf aufmerksam zu machen, dass — wenn doch einmal moussirendes Selterser Wasser getrunken werden soll — das einfachste Mittel zu seiner Darstellung darin bestünde, dass man die enorme Menge des Wassers, welche jetzt noch unbenutzt aus dem Selterser Brunnen abläuft, unter höherem Druck mit reiner Kohlensäure sättigte. Man würde so ein Präparat von vorzüglicher Beschaffenheit erhalten, dessen Herstellungskosten — richtige Anlage und richtigen Betrieb vorausgesetzt — selbstredend weit geringer sein würden, als die aller Fabrikate, weil ja bei Benutzung des ächten Selterser Wassers alle Kosten für die schwierige Herstellung eines vollkommen reinen, geschmack- und geruchlosen, luftfreien und mit Kohlensäure gesättigten Wassers, wie die für die zuzusetzenden Salze erspart würden, während sich die Kosten der Uebersättigung mit Kohlensäure gleich blieben. — Die Käufer könnten dann je nach ihrem Belieben gewöhnliches natürliches, oder ächtes, mit Kohlensäure übersättigtes, stark moussirendes Wasser beziehen und das ausgezeichnete Naturproduct käme voll zur Verwendung.

XXXVI.

Ueber eine jodometrische Bestimmung der Chromsäure.

Von

Karl Zulkowsky,

Assistenten für chemische Technologie am k. k. polytechnischen Institute zu Wien.

Es ist eine längst bekannte und vielfach geübte Methode, die Chromsäure in der Weise zu bestimmen, dass man das betreffende Chromat mit concentrirter Salzsäure erhitzt und das entweichende Chlor in eine vorgelegte Jodkaliumlösung leitet. Das ausgeschiedene Jod wird durch eine Zehntel-

normallösung von unterschwefligsaurem Natron gemessen, deren Menge zugleich das Maass für die Quantität der Chromsäure bildet.

Ich habe gefunden, dass die jedenfalls umständliche Chlordestillation vollkommen überflüssig ist, weil die Chromsäure in wässeriger Lösung durch Jodwasserstoff mit Leichtigkeit reducirt wird. Giebt man zu einer Lösung von Kaliumbichromat eine genügende Menge Jodkalium, so ist keine Reaction wahrzunehmen, fügt man jedoch Salzsäure tropfenweise zu, so entsteht sofort eine Ausscheidung von Jod, welches je nach der Quantität des Jodkaliums, gelöst bleibt oder auch in Pulverform abgeschieden wird.

Der chemische Vorgang lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$6HJ + 2CrO_3 = Cr_2O_3 + 3H_2O + 6J.$$

Daraufhin lässt sich eine neue jodometrische Bestimmung der Chromsäure und ihrer Salze gründen, da die Menge des ausgeschiedenen Jods, beziehungsweise jene der Chromsäure mit Leichtigkeit mittelst unterschwefligsaurem Natron ermittelt werden kann.

Da nun 2 At. Chromsäure 6 At. Jod in Freiheit setzen, und andererseits 6 At. Jod 6 At. unterschweflige Säure zu Tetrathionsäure oxydiren, so sind $2CrO_3$ und $6S_2O_2$ gleichwerthig. Die sogenannte Zehntelnormallösung von Kaliumbichromat, welche in einem Liter $^1/_{20}$ O disponibel hat und in dieser Concentration bei volumetrischen Analysen angewandt wird, enthält in 1000 C.C. $\frac{K_2Cr_2O_7}{60} = \frac{295,18}{60} =$ 4,9196 Grm. dieses Salzes aufgelöst; die gleichwerthige Lösung des unterschwefligsauren Natrons muss somit in demselben Volumen $\frac{6Na_2S_2O_3 + 5H_2O}{60} = \frac{148,8}{60} = 24,8$ Grm. enthalten.

Wie man sieht ist die Concentration der letzteren dieselbe, wie solche als Gegenflüssigkeit zur Bestimmung des freien Jods erforderlich ist. Wenn man daher n C.C. Zehntelchromlösung mit Jodkalium und Salzsäure in genügender Menge versetzt und Stärkelösung hinzufügt, so müssen zur

vollständigen Entbläuung, falls die Zersetzung nach obiger Gleichung vor sich geht, genau n C.C. der Zehntelnormallösung von unterschwefligsaurem Natron gebraucht werden.

Die Erscheinungen, welche das Ende der Reaction anzeigen, sind in diesem Falle nicht identisch mit jenen, wenn man reine Jodlösungen titrirt. Neben ausgeschiedenem Jod, gelöst in überschüssiger Jodwasserstoffsäure, enthält die Flüssigkeit Chromchlorid, welches derselben eine grüne Farbe ertheilt; es kann daher das Ende der Reaction selbstverständlich nicht durch vollständige Entfärbung, sondern nur durch vollständiges Verschwinden der blauen Jodstärke angezeigt werden.

Um die Brauchbarkeit dieser Methode zu ermitteln, musste vor Allem untersucht werden, ob für ein bestimmtes Volumen der Chromlösung genau immer dasselbe Volumen von Zehntelnormallösung des unterschwefligsauren Natrons verbraucht werde.

Es wurden zu diesem Zwecke eine in $^1/_{10}$ C.C. getheilte Bürette mit der Chromlösung, eine zweite mit der Lösung des unterschwefligsauren Natrons gefüllt, und 20 C.C. der ersteren zu jedem Versuche benützt. Diese Flüssigkeitsmenge wurde mit 100—200 C.C. Wasser verdünnt, Jodkalium und Salzsäure hinzugefügt, wodurch dieselbe sofort eine dunkelbraunrothe Farbe durch das freigewordene und in Lösung befindliche Jod erhielt. Als Indicator benützte ich eine klare Stärkelösung, durch welche eine Umwandlung der ursprünglichen Farbe in ein dunkles Olivenbraun erfolgte. Liess man nun die Zehntelnormallösung des unterschwefligsauren Natrons zufliessen, so ging in demselben Maasse als das Jod verschwand, die olivenbraune Farbe in die blaue der Jodstärke über. Durch weiteren Zusatz des unterschwefligsauren Natrons ward das Blau immer lichter, und endlich erreichte man jene Grenze, wo ein Tropfen genügte, um die blaue Farbe vollkommen verschwinden zu machen.

Seltsamerweise war die Farbe der Flüssigkeit bei den ersten Versuchen nicht grün, wie zu erwarten stand, sondern lichtgelb; ein Zeichen, dass die Jodwasserstoffsäure nicht alle Chromsäure reducirte, und diess wurde auch schon durch

das Volumen der verbrauchten Lösung von unterschwefligsaurem Natron angezeigt, denn dasselbe war beträchtlich geringer als jenes der angewandten Chromlösung. Wiederholte Versuche führten zu denselben Ergebnissen, und diess führte mich zuletzt zu der Ansicht, dass die Wechselwirkung zwischen Chromsäure und Jodwasserstoff von der Concentration abhängig sei und dass bei einer gewissen Verdünnung Chromsäure und Jodwasserstoff neben einander bestehen können. Schon wollte ich die letztgebrauchte Flüssigkeit beseitigen und keine weiteren Wiederholungen vornehmen, als sich mit einem Male ihre gelbe Farbe unter meinen Augen in Blau umwandelte. Diess hatte zur Folge, dass ich wieder etwas unterschwefligsaures Natron bis zum Verschwinden der blauen Farbe zusetzen musste und da zeigte die entbläute Flüssigkeit eine weit lichtere gelbe Farbe als vorher; ein Zeichen, dass ein weiterer Antheil der Chromsäure reducirt wurde. Binnen Kurzem trat zum zweiten Male Bläuung ein und es musste daher neuerdings etwas unterschwefligsaures Natron hinzugefügt werden. Diese Erscheinung wiederholte sich mehrere Male, bis endlich jener Gleichgewichtszustand eintrat, wo keine weitere Veränderung der Farbe bemerkbar ward und die Flüssigkeit eine lichte meergrüne Farbe zeigte. Das verbrauchte Volumen der Zehntelnormallösung von unterschwefligsaurem Natron stimmte mit jenem der angewandten Chromlösung nicht ganz, aber doch sehr nahe überein.

Aus diesen Thatsachen geht nun hervor, dass Chromsäure und Jodwasserstoff nur eine kurze Zeit neben einander bestehen können und dass die gegenseitige Zersetzung bis zu Ende, wenn auch allmählich verläuft.

Wie zu erwarten stand, haben weitere Versuche dargethan, dass die Chromsäurelösung in desto kürzerer Zeit reducirt wird, je concentrirter sie ist, so dass bei einer gewissen Concentration entweder gar keine oder nur eine unbedeutende Nachbläuung eintritt, unbedeutend desshalb, weil häufig ein Zusatz von nur 0,1 C.C. der Zehntellösung hinreichte um die blaue Farbe hinwegzunehmen. Ist die zu prüfende Chromlösung hingegen sehr verdünnt, so verläuft die Reaction zwi-

schen Chromsäure und Jodwasserstoff nicht so schnell und es tritt häufig eine Nachbläuung ein, deren Eintreten durch Umschwenken der Flüssigkeit beschleunigt werden kann. Auch ein ganz schwaches Erwärmen bis zur Bluttemperatur bewirkt denselben Effect, ist aber wegen der Flüchtigkeit des Jods nicht anzurathen.

Lässt man die mit Jodkalium und Salzsäure versetzte Chromlösung längere Zeit ($^1/_4$—1 Stunde) stehen, wartet man also den Zeitpunkt ab, bis eine vollständige Reduction der Chromsäure erfolgt ist, so kann selbstverständlich keine Nachbläuung eintreten.

Es wurden vielfache Versuche vorgenommen um zu erfahren, ob und inwieweit die Richtigkeit des Resultates von dem Grade der Verdünnung und der Natur der Säure beeinflusst wird. Jene Versuche, deren Ergebnisse in der Tabelle Nr. 1 verzeichnet sind, wurden in der Weise ausgeführt, dass eine Mischung von 20 C.C. Zehntelchromlösung und 5 C.C. Jodkaliumlösung *) entweder *vor* oder erst *nach* dem Ansäuern mit Wasser verdünnt wurde.

Im letzteren Falle musste, der grösseren Concentration wegen, die Chromsäure sofort reducirt und die ihr entsprechende Jodmenge sogleich ausgeschieden werden. Im ersteren Falle trat die vollständige Ausscheidung des Jods nicht sogleich ein und es wurde mit der Titrirung eine zeitlang gewartet, wodurch selbstverständlich entweder gar keine oder nur eine unbedeutende Nachbläuung zum Vorschein kam. In manchen Fällen wurde absichtlich die vollständige Ausscheidung nicht abgewartet, sondern unverzüglich zur Titrirung geschritten. Unter solchen Verhältnissen traten die bekannten Erscheinungen öfter ein, bis endlich die ganze Menge der Chromsäure reducirt und kein weiterer Zusatz von unterschwefligsaurem Natron nothwendig erschien.

Ich habe mich zum Ansäuern der Flüssigkeit der Schwefelsäure bedient, wohl wissend, dass Jodwasserstoff die Schwefelsäure im concentrirten Zustande reducire; es schien

*) Die Concentration der Jodkaliumlösung war derart, dass 5 C.C. derselben für 20 C.C. Chromlösung gerade hinreichten.

mir aber trotzdem von einigem Belange, den Einfluss kennen zu lernen, welcher durch die Anwendung dieser Säure bedingt wird. Die Lösung des unterschwefligsauren Natrons, mit welcher das ausgeschiedene Jod gemessen wurde, war nicht ganz $^1/_{20}$ normal; ihr Titer wurde mit reinem über Jodkalium destillirten Jod bestimmt, daher die in der Columne für unterschwefligsaures Natron angeführten Volumina die Producte aus dem Titer in die Menge der verbrauchten empirischen Flüssigkeit darstellen.

In nachfolgender Tabelle sind übrigens alle Umstände genau angegeben, unter welchen jedes Experiment ausgeführt wurde.

Tabelle I.

No.	Zehntelchromlösung in C.C.	Jodkaliumlösung in C.C.	Wassermenge in C.C.		Zeit, welche von dem Moment des Ansäuerns bis zum Beginn des Titrirens verflossen ist; in Stunden	Unterschwefligsaures Natron, zehntelnormal in C.C.	Die Nachbläuung betrug in C.C.
			zugesetzt vor dem Ansäuern	zugesetzt nach dem Ansäuern			
1.	20	5	—	100	0	19,58	—
2.	20	5	—	100	0	19,91	0,05
3.	20	5	—	100	0	19,58	0,00
4.	20	5	100	—	0	19,58	0,05
5.	20	5	100	—	0	20,03	0,75
6.	20	5	100	—	0	20,03	3,18
7.	20	5	200	—	0	19,20	12,68
8.	20	5	200	—	12	19,49	0,00
9.	20	5	200	—	$^1/_2$	19,58	2,34
10.	20	5	200	—	$^1/_4$	19,58	0,87
11.	20	5	0	0	0	20,09	0,00
12.	20	5	0	0	0	20,09	0,00
13.	20	5	0	0	0	20,09	0,00
14.	20	5	0	0	0	20,09	0,00
15.	20	5	100	—	$^1/_4$	20,14	0,00
16.	20	5	100	—	$^1/_4$	20,14	0,00
17.	20	5	100	—	$^1/_2$	20,09	0,00
18.	20	5	200	—	$1^1/_2$	19,98	0,00
19.	20	5	200	—	18	19,75	0,00
20.	0	5	10	—	0	0,04	—
21.	0	5	0	—	—	0,17	—
22.	0	5	30	—	—	0,04	—
23.	0	5	30	—	—	0,04	—

Die Versuche 20—23 zeigen, dass aus der reinen Jodkaliumlösung die Schwefelsäure eine äusserst geringe Jodmenge ausscheide; sie betrug bei einer Verdünnung mit 30 C.C. Wasser nur so viel, dass die blaue Farbe durch einen Tropfen = 0,04 C.C. einer Zehntelnormallösung von unterschwefligsaurem Natron zum Verschwinden gebracht werden konnte. Nur in dem Falle, wo die Jodkaliumlösung nicht verdünnt wurde, war die ausgeschiedene Jodmenge beträchtlicher. Aus diesen Versuchen folgt, dass bei Anwendung der Schwefelsäure zum Ansäuern ein kaum nennenswerther Fehler begangen werden kann, und dass es besser ist, jedwede unnöthige Verdünnung zu vermeiden oder aber die vollständige Reduction der Chromsäure abzuwarten, wenn eine solche wirklich stattgefunden hat.

Ist beim Vermischen von Kaliumbichromat, Jodkalium und Schwefelsäure die Chromsäure gänzlich reducirt, dann sollte es wohl gleichgültig sein, ob man die Flüssigkeit noch nachträglich verdünne oder nicht, wenn diess aber trotzdem fast immer geschah, so ist der Grund der, dass man dadurch die gebildete Chromoxydlösung so licht gefärbt erhält, dass dieselbe den Uebergang aus Dunkelblau in das Meergrüne mit grösster Schärfe wahrnehmen lässt.

Nachfolgende Tabelle (II) enthält jene Versuche verzeichnet, bei welchen anstatt der Schwefelsäure 2 C.C. Salzsäure zum Ansäuern benützt wurde. In allem Uebrigen wurde wie vorher operirt.

Tabelle II.

No.	Zehntelchromlösung in C.C.	Jodkaliumlösung in C.C.	Wassermenge in C.C.		Zeit, welche von dem Moment des Ansäuerns bis zum Beginn des Titrirens verflossen ist in Stunden	$^1/_{10}$ normal unterschwefligsaures Natron in C.C.	Die Nachbläuung betrug in C.C.
			zugesetzt vor dem Ansäuern	zugesetzt nach dem Ansäuern			
1.	20	5	0	0	0	20,00	0
2.	20	5	0	0	0	20,00	0
3.	20	5	100	—	$^1/_2$	20,04	0
4.	20	5	100	—	$^1/_2$	20,04	0
5.	20	5	150	—	18	20,09	0
6.	20	5	150	—	18	20,09	0

Während die in der zweiten Tabelle verzeichneten Volumina der verbrauchten Zehntelnormallösung des unterschwefligsauren Natrons von jenen der Chromlösung sehr wenig abweichen, findet eine solche wünschenswerthe Uebereinstimmung bei den in Tabelle I verzeichneten Versuchen nicht immer statt. Die Anwendung der Schwefelsäure und die hierdurch bedingte Jodausscheidung kann nach den schon früher angeführten Versuchen im ungünstigsten Falle nur 0,17 C.C. betragen. Der Grund dieser Abweichung muss anderswo zu suchen sein, und ich hatte allen Grund zu vermuthen, dass eine fehlerhafte Bestimmung in jenen Fällen möglich ist, in denen die gänzliche Ausscheidung des Jods nicht abgewartet wird, wo also eine wiederholte Nachbläuung eintritt. Besonders auffallend ist die Differenz bei dem Versuche Nr. 7, Tab. I; hier beträgt aber auch die Grösse der Nachbläuung volle 12,68 C.C. Ohne Zweifel liegt die Ursache dieser bedeutenden Abweichung in Folgendem:

Wartet man die vollständige Reduction einer stark verdünnten und mit Jodwasserstoff gemengten Chromsäurelösung nicht ab, giebt man dieser Flüssigkeit sogleich Stärkelösung zu und titrirt mit unterschwefligsaurem Natron, so gelangt man bald zu dem Punkte, wo das freigewordene Jod gebunden, die Flüssigkeit daher entbläut wird. Bleibt man mit dem Zufliessenlassen des unterschwefligsauren Natrons genau bei diesem Punkte stehen und wartet ab, bis die Flüssigkeit wieder blau geworden, so kann durch eine solche Operation wohl kein nennenswerther Fehler begangen werden; anders gestaltet sich die Sache, wenn man einen Ueberschuss von unterschwefligsaurem Natron hinzufügt; in der Meinung, dass diese Menge ja ohnehin nicht ausreichend sei.

In diesem Falle wird die Nachbläuung später eintreten, jedoch nicht allein aus dem Grunde, weil das sich ausscheidende Jod durch den Ueberschuss des unterschwefligsauren Natrons sogleich gebunden wird, sondern es findet offenbar eine Reaction zwischen der Chromsäure und der unterschwefligen Säure statt.

Würde die Chromsäure die unterschweflige Säure zu Tetrathionsäure oxydiren, dann müsste man genau dieselbe

Menge der Probeflüssigkeit verbrauchen und es wäre im Grunde genommen gleichgültig, ob die Reduction der Chromsäure durch Jodwasserstoff oder durch die unterschweflige Säure erfolgt.

Alle Anzeichen deuten darauf hin, dass die Reaction anders verläuft und dass die Chromsäure die unterschweflige Säure zu Schwefelsäure oxydire und desshalb muss die verbrauchte Menge des unterschwefligsauren Natrons geringer sein als der Voraussetzung nach erforderlich wäre.

Um hierüber Klarheit zu erhalten, wurden mehrere Versuche in dieser Richtung eingeleitet. Die zu prüfende Chromlösung wurde absichtlich stark verdünnt um die Reduction der Chromsäure möglichst zu verzögern und der Punkt wo die Entbläuung stattfand durch einen Ueberschuss an unterschwefligsaurem Natron weit überschritten. Die hierdurch erhaltenen Ergebnisse sind in folgender Tabelle verzeichnet.

Tabelle III.

Zehntelchromlösung in C.C.	Jodkaliumlösung in C C.	Wassermenge in C.C.		Zeit, welche von dem Moment des Ansäuerns bis zum Beginn des Titrirens verflossen ist; in Stunden	$^1/_{10}$ normal unterschwefligsaures Natron in C.C.	Die Nachbläuung betrug in C.C.
		zugesetzt vor dem Ansäuern	zugesetzt nach dem Ansäuern			
20	5	200	—	0	19,27	10,4
20	5	200	—	0	19,53	4,5
20	5	200	—	0	19,61	2,3
20	5	200	—	0	18,58	12,1

Diese Experimente beweisen die Richtigkeit der gemachten Voraussetzungen; will man daher bei der Bestimmung der Chromsäure diese Fehlerquelle vermeiden, so muss die vollständige Reduction der Chromsäure abgewartet und erst dann das unterschwefligsaure Natron zugefügt werden; oder man muss mit dem Zufliessenlassen des letzteren vorsichtig zu Werke gehen und dasselbe sofort unterbrechen, sobald die Entbläuung eingetreten ist. Hat sich später eine neue Menge Jod ausgeschieden, so muss unter Einhaltung derselben Vorsichten die Operation zu Ende geführt werden.

Der Jodwasserstoff, beziehungsweise das Jod spielt bei

diesem Processe eine eigenthümliche Rolle, welche darin besteht, den disponiblen Sauerstoff der Chromsäure auf die unterschweflige Säure zu übertragen. Setzen wir zu einer Chromsäurelösung eine zur gänzlichen Reduction unzureichende Menge von Jodwasserstoff, so wird durch letzteren eine äquivalente Menge Chromsäure reducirt, indem der Wasserstoff zu Wasser unter gleichzeitiger Abscheidung des Jods oxydirt wird. Fügt man dieser Flüssigkeit eine der Jodmenge entsprechende Quantität von unterschwefligsaurem Natron hinzu, so wird die unterschweflige Säure zu Tetrathionsäure oxydirt, das Jod aber in Folge der Wasserzersetzung in Jodwasserstoff umgewandelt.

Der regenerirte Jodwasserstoff kann nun wieder eine äquivalente Menge Chromsäure reduciren, wobei neuerdings das Jod abgeschieden wird; so zwar, dass man durch eine höchst geringe Menge von Jodwasserstoff und successives Hinzufügen des unterschwefligsauren Natrons eine unbegrenzte Menge von Chromsäure reduciren kann. Für die Zwecke der Analyse jedoch wäre die partielle Reduction der Chromsäure durch Zusatz geringer Mengen von Jodkalium, beziehungsweise Jodwasserstoff nicht anzurathen, denn in diesem Falle bleibt das Jod nicht gelöst und die Titrirung geht zu langsam von statten. Ebenso kann nur zu leicht durch die häufig eintretende Nachbläuung ein Ueberschuss von unterschwefligsaurem Natron zugeführt werden, welcher, wie bereits erwähnt, die Ursache fehlerhafter Bestimmungen ist. Endlich ist zu berücksichtigen, dass in einer solchen Flüssigkeit neben Jod noch ein Theil Chromsäure vorhanden ist, so dass sich die Einwirkung des zufliessenden unterschwefligsauren Natrons nicht allein auf das Jod beschränkt, sondern auch auf die Chromsäure ausdehnen muss.

Auf Grund dieser Thatsachen lässt sich eine jodometrische Bestimmung der Chromsäure mit Sicherheit und Bequemlichkeit durchführen, wobei als oberster Grundsatz zu gelten hat: mit der Titrirung nicht eher zu beginnen, bevor nicht alle Chromsäure reducirt ist. Es schien jedoch nothwendig, den Grad der Genauigkeit kennen zu lernen, welchen diese Methode zulässt; ich sah mich desshalb veranlasst einige Ana-

lysen in dieser Weise mit gewogenen Mengen eines chemisch reinen und durch vorsichtiges Schmelzen völlig entwässerten Kaliumbichromates auszuführen.

Zu diesen Bestimmungen habe ich reine chlorfreie Salzsäure zum Ansäuern und jodsäurefreies Jodkalium zur Reduction angewendet.

Die erhaltenen Resultate sind in folgender Tabelle ersichtlich; das Atomgewicht des Chroms wurde zu 52,48, das des Kaliums zu 39,11 angenommen, somit entspricht 1 C.C. $^1/_{10}$ unterschwefligsauren Natrons 0,003349 Grm. Chromsäure.

Tabelle IV.

Abgewogene Menge des Kaliumbichromats in Grammen	Verbrauchtes Volum des $^1/_{10}$ unterschwefligsauren Natrons in C.C.	Gewicht der Chromsäure, berechnet	Gewicht der Chromsäure, gefunden	Differenz.
0,2952	60,10	0,2010	0,2013	+ 0,0003
0,1730	35,32	0,1178	0,1183	+ 0,0005
0,1500	30,61	0,1021	0,1025	+ 0,0004
0,2117	43,07	0,1441	0,1442	+ 0,0001
0,2585	52,86	0,1760	0,1770	+ 0,0010
0,1636	32,66	0,1100	0,1114	+ 0,0014
0,2043	41,91	0,1391	0,1403	+ 0,0012
0,1198	24,16	0,0809	0,0815	+ 0,0006
0,2951	60,35	0,2009	0,2021	+ 0,0012
0,2604	53,00	0,1775	0,1773	— 0,0002
0,2820	57,70	0,1932	0,1920	— 0,0012

Die Uebereinstimmung zwischen der berechneten und gefundenen Menge ist so gross, dass diese Methode wohl jeder anderen jodometrischen Bestimmung an die Seite gestellt werden kann. Der Maximalfehler betrug 1,4 Mgrm.; seltsamer Weise ist die durch den Versuch gefundene Chromsäure fast immer grösser als die berechnete, so dass der Gedanke nahe liegt, das Jod, mit welchem der Titer des unterschwefligsauren Natrons bestimmt wurde, sei trotz der angewandten Sorgfalt nach der bereits angeführten Reinigungsmethode entweder nicht ganz trocken oder nicht vollig rein zu erhalten.

Weil nun die Darstellung chemisch reinen und besonders eines trockenen Jods theils umständlich theils schwierig ist, so glaube ich, könnte der Titer des unterschwefligsauren Natrons, unbeschadet der Genauigkeit, anstatt mit Jod auch mit reinem Jodkalium und einer gewogenen Menge von chemisch reinem Kaliumbichromat bestimmt werden*).

Wiegt man zur Titerbestimmung z. B. n Grm. Kaliumbichromat ab, so ist $n : \frac{K_2Cr_2O_7}{1000 \times 60} = \frac{n}{0{,}0049196} = A$ das Volum der Zehntellösung des unterschwefligsauren Natrons in C.C., welches die durch n Grm. Kaliumbichromat abgeschiedene Jodmenge bindet. Hat man von der zu prüfenden Lösung in Wirklichkeit B C.C. gebraucht, so entsprechen 1 C.C. derselben

$\frac{A}{B}$ C.C. $^1/_{10}$ unterschwefligsaurem Natron

$\frac{A}{B}$ 0,0049196 Grm. Kaliumbichromat, oder

$\frac{A}{B}$ 0,003349 Grm. Chromsäure.

Wir besitzen für die volumetrische Bestimmung der Chromsäure glücklicherweise eine ziemlich grosse Anzahl ganz vorzüglicher Methoden; die erste beruht auf einer Chlordestillation und Einleiten des Chlors in Jodkaliumlösung, die zweite und dritte sind Restanalysen, beruhen auf der Anwendung des Eisendoppelsalzes als Reductionsmittel und des Chamäleons oder Kaliumbichromats zur Bestimmung des Eisenoxydulüberschusses, die vierte beruht auf der reducirenden Eigenschaft des gelben Blutlaugensalzes.

Die im Vorhergehenden beschriebene Methode hat im Vergleich zu den älteren manche Vorzüge, welche den ausübenden Chemiker wohl öfter veranlassen dürften, sich derselben zu bedienen. Es muss hierbei bemerkt werden, dass die zu prüfende Chromsäurelösung keine Metallverbindungen

*) „Ueber die Darstellung reinen Jods von J. S. Stas," Zeitschr. f. analyt. Chem., 6. Jahrg., p. 419.

enthalten darf, welche durch Jodwasserstoff reducirt werden; ausgeschlossen sind daher Eisenoxyd- und Kupferoxydsalze. Sind solche Verbindungen beigemengt, so müssen sie auf passende Weise z. B. mit Aetzkali entfernt werden.

Bromwasserstoff wird durch Chromsäure unter Abscheidung des Broms zersetzt, aber nur sehr schwierig; fügt man zu einer kalt gesättigten Lösung von Kaliumbichromat Bromkalium und Salzsäure, so giebt sich wohl ein deutlicher Geruch nach Brom zu erkennen, allein die Flüssigkeit behält die morgenrothe Farbe, ein Zeichen, dass nur eine unbedeutende Menge der Chromsäure eine Reduction erfährt.

Schüttelt man mit Chloroform oder Aether, so enthalten wohl diese Lösungsmittel etwas Brom, aber dessen Menge ist verhältnissmässig sehr gering, so dass ich nicht abgeneigt wäre zu glauben, dass bei einer entsprechenden Verdünnung der Bromwasserstoff sich so wie die Salzsäure zu Chromsäure verhalten dürfte. Bewahrheitet sich diese Ansicht, so wäre hierdurch ein Mittel gegeben, die Haloide in ihren Gemengen recht bequem zu bestimmen.

In der Hitze ändert sich dieses Verhältniss, denn in diesem Falle werden die Wasserstoffverbindungen der Haloide, je nach der Concentration mehr oder weniger vollständig zersetzt.

Besonders energisch äussert sich die Wirkung der Chromsäure, wenn das Kaliumbichromat mit den Chlor-, Brom- oder Jodverbindungen der Alkali- oder Erdalkalimetalle geschmolzen wird. Selbst bei diesen, gewiss sehr beständigen Verbindungen, findet eine Zersetzung, beziehungsweise ein Austreiben der Haloide unter Bildung eines neutralen Chromates statt.

XXXVII.

Ueber einige Benzolderivate.

Von

C. Lesimple.

Ueber die Darstellung der Chlorsubstitute des Benzols.

Die Substituirung des Wasserstoffs gegen Chlor findet, wie bekannt, hauptsächlich unter den nachstehenden Umständen statt:

1) Einwirkung von Chlor in directem Sonnenlichte oder bei zerstreutem Lichte auf dampfförmiges Benzol. Es scheint, dass bei Anwendung dieser Methode sogenannte Additionsproducte und zwar sofort der Körper $C_{12}H_6Cl_6$ gebildet wird.

2) Einwirkung des Chlors bei Gegenwart von Jod oder Antimonchlorid etc.

Man erhält nach dieser Darstellungsweise fast nur Substitutionsproducte, welche successive von Monochlorbenzol bis zum Chlorkohlenstoff auftreten. Ich habe sämmtliche Methoden einer Revision unterworfen und gefunden, dass man bei Anwendung von Jod stets neben Chlorkohlenwasserstoff auch ein jodhaltiges Präparat erhält. Weder durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge noch durch Destillation über Aetzkali oder Kalk lässt sich das Jod entfernen. Dasselbe scheidet sich indessen allmählich durch den Einfluss des Lichtes aus und färbt dabei die Chlorverbindung violett. Auch bei der Destillation ist diess der Fall, augenscheinlich durch Berührung mit den heissen Retortenwänden.

Nach meinen Erfahrungen wendet man daher am besten zur Darstellung von sämmtlichen Chlorsubstituten des Benzols das wasserfreie dreifache Chlorantimon als Chlorüberträger an. Dasselbe löst sich mit Leichtigkeit beim Erwärmen in Benzol und lässt sich nachher durch Salzsäure vollständig entfernen. Ich erhielt bei fortgesetzter Einwirkung zuletzt grosse Mengen von Chlorkohlenstoff und fand die Schmelz- und Siedepunkte übereinstimmend mit den von Jungfleisch angegebenen.

Die höher als Trichlorbenzol gechlorten Producte lassen sich zwar durch fortgesetzte fractionirte Destillation isoliren, allein da die überdestillirten Producte schon im Halse der Retorte erstarren und bei einer jedesmaligen Fraction durch Schmelzen oder Herauskratzen entfernt werden müssen, so wird diese Methode der Darstellung dadurch zu einer sehr mühevollen und zeitraubenden Arbeit. Da indessen das Pentachlorbenzol schon bei 62° schmilzt, während die Schmelzpunkte für Tetra- und Hexachlorbenzol bei 139° und 217° liegen, so kann man diesen Umstand zur Trennung derselben benutzen. Man verfährt dabei folgendermassen:

Die gechlorten Benzole bringt man in ein oben zugebundenes starkes Leinwandsäckchen und lässt dasselbe eine Zeit lang in kochendem Wasser liegen. Alsdann presst man vermittelst eines geeigneten Instruments das Säckchen in heissem Wasser tüchtig aus. Den ausgepressten Theil, welcher hauptsächlich aus Pentachlorbenzol besteht, krystallisirt man mehreremals aus Weingeist oder Benzol um, indem man das zuerst Herauskrystallisirte beseitigt. Das Pentachlorbenzol ist nämlich leichter in Weingeist löslich als Tetra- und Hexachlorbenzol. Die letzteren trennt man schliesslich durch Fraction.

Ueber ein Isomer des Mononitrochlorbenzols *).

Das Mononitrochlorbenzol wurde zuerst von Riche (Compt. rend. t. **53**, 586) aus dem Phenylchlorür durch Einwirkung rauchender Salpetersäure erhalten, welcher den Schmelzpunkt desselben bei 78° C. fand. Griess (Jahresber. 1863, 432) erhielt aus dem Diazonitrobenzol ferner ein Nitrochlorbenzol, welches bei 146° schmilzt. Eine weitere Modification des Chlornitrobenzols beschreibe ich nachstehend:

Bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Mono-, Bi- und Trichlorbenzol beobachtet man ausser festen Nitroproducten die Bildung ölförmiger Körper.

*) Erst nach Beendigung dieser Arbeit kam mir eine solche über diesen Gegenstand von Socoloff zu Händen (Zeitschrift f. Chemie. Göttingen 1866. S. 621), dessen Untersuchungen indessen nur theilweise mit den meinigen übereinstimmen.

Socoloff (Bullet. de l'acad. imp. 96, 465) erhielt ebenfalls dieses Oel aus dem Monochlorbenzol und hält dasselbe für ein Gemisch von Nitrochlorbenzol mit unzersetztem Chlorbenzol. Bei der Darstellung der drei oben genannten Nitro-Körper erhielt ich namentlich beim Nitriren grösserer Portionen Chlorbenzols diesen Körper, was mich veranlasste, denselben genauer zu untersuchen. Aus dem gewonnenen Resultat glaube ich annehmen zu dürfen, dass derselbe eine weitere flüssige Modification des Monochlornitrobenzols ist und besonders bei Anwendung von schwacher unzureichender Salpetersäure entsteht. Das gewonnene Oel wurde nach dem Abkühlen durch Auspressen vom festen Product getrennt und nach dem Trocknen über Chlorcalcium der Destillation unterworfen. Das Thermometer stieg sofort über 200° und nach wenigen Fractionen erhielt man ein Destillat, welches constant bei 240° ohne Zersetzung überging. Um Klarheit zu bekommen, ob noch unzersetztes Chlorbenzol darin enthalten sei, wurde folgendermassen verfahren:

1) Ein Theil wurde mit Alkohol, Salzsäure und Zinn behandelt; es löste sich bis auf den letzten Tropfen und beim Verdünnen mit Wasser erhielt man eine klare Lösung von Chloranilin. Chlorbenzol hätte selbstredend bei dessen Vorhandensein ungelöst zurückbleiben müssen. Das Chloranilin wurde abgeschieden und dessen Eigenschaften constatirt. Wurde die Behandlung mit Zinn und Alkohol in Salzsäure lange fortgesetzt, so erhielt man ein flüssiges Product, welches alsbald am Geruch, der blauen Färbung mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure, so wie der sofortigen Krystallisation mit Schwefelsäure, als Anilin erkannt wurde. Das Chloranilin geht also nicht allein in alkalischer Lösung (Einwirkung von Natriumamalgam) sondern auch in saurer Lösung durch Reduction in Anilin über.

2) Ein anderer Theil des Oels mit einem bedeutenden Ueberschusse von rauchender Salpetersäure gekocht, gab beim Verdünnen mit Wasser dasselbe Oel wieder, welches auch jetzt noch keine Neigung zum Erstarren zeigte.

3) Um schliesslich die Zusammensetzung und Reinheit

des Körpers zu constatiren, wurde eine Verbrennung, sowie Stickstoff- und Chlorbestimmung gemacht, welche ergab:

1,141 Grm. Substanz gaben (mit Kupferoxyd, chromsaurem Blei und Kupfer vorgelegt) verbrannt = 1,855 CO_2 = 0,5089 C = 44,3 p.C. und 0,295 HO = 0,0327 H = 2,86 p.C.

0,403 Grm. Substanz gaben (nach Dumas) 31 C.C. Stickstoff bei 15° C. und 760 Mm. Barometerstand. Hiernach berechnet sich:

$$P = 0{,}001256 . 31 . \frac{1}{1 + 0{,}00367 . 15} . \frac{760 - 12{,}679}{760}.$$

P = 0,0362 Grm. N = 9,1 p.C.

0,534 gaben mit gebranntem Marmor geglüht, in Salpetersäure gelöst und mit Silberlösung gefällt = 0,503 Grm. Chlorsilber = 0,1243 Grm. Chlor = 23,29 p.C.

Die Zusammenstellung ergiebt

		Ber.	Gef.
C_{12}	72	45,09	44,30
H_4	4	2,54	2,86
Cl	35,46	22,52	23,29 *)
N	14	8,89	9,10
O_4	32	20,32	—
	157,46	99,36	

Der analysirten Substanz kommt daher die Formel

$C_{12}H_4(NO_4)Cl$ zu.

Nimmt man nach Kekulé an, dass die Isomerie der Phenylderivate bedingt ist durch die relativ verschiedene Stellung, welche die den Wasserstoff des Benzols ersetzenden Radicale oder Elemente einnehmen, so stellen sich für das Monochlornitrobenzol die nachstehenden 3 Modificationen heraus, welche in folgenden Formeln ihren Ausdruck erhalten:

1) $C_{12}H_4(NO_4)Cl$;
2) $C_{12}H_3(NO_4)HCl$;
3) $C_{12}H_2(NO_4)H_2Cl$.

Bis jetzt kannten wir zwei dieser Isomere und würde demnach der oben beschriebene Körper eine Ergänzung hierzu bilden.

*) Der etwas höhere Chlorgehalt rührt daher, dass der Marmor nicht absolut chlorfrei war.

Nitrodichlorbenzol und Dichloranilin.

1) Nitrodichlorbenzol.

Dichlorbenzol wurde mit einem geringen Ueberschuss von rauchender Salpetersäure in der Wärme behandelt. Sobald das Dichlorbenzol ins Schmelzen geräth findet die Einwirkung statt, welche in wenigen Augenblicken beendet ist, wobei das Ganze eine klare Auflösung bildet. Beim Erkalten oder auf Zusatz von Wasser scheidet sich die Nitroverbindung ab; dieselbe wurde mit verdünnter Kalilauge und Wasser gewaschen, dann schliesslich aus Weingeist umkrystallisirt und der Analyse unterworfen.

0,331 Grm. Substanz mit chromsaurem Blei und vorgelegtem Kupfer verbrannt gaben 0,448 $CO_2 = 0,122$ C = 36,8 p.C. und 0,0595 HO = 0,00662 H = 2,0 p.C.

0,346 Grm. Substanz mit Kalk geglüht, in Salpetersäure gelöst und mit Silberlösung gefällt gaben: 0,515 Chlorsilber = 0,1273 Chlor = 36,8 p.C.

		Ber.	Gef.
C_{12}	72	37,52	36,8
H_3	3	1,56	2,0
Cl_2	70,92	36,95	36,8
N	14	7,29	—
O_4	32	16,67	—
	191,92	99,99	

Hieraus berechnet sich die Formel $C_{12}H_3Cl_2(NO_4)$ und verläuft die Reaction nach der Gleichung:

$$C_{12}H_4Cl_2 + NO_5HO = C_{12}H_3Cl_2(NO_4) + 2HO.$$

Auch hierbei tritt bisweilen ein ölförmiger Körper auf, welcher jedoch in einer zum näheren Studium zu geringen Quantität erhalten wurde. Wahrscheinlich steht diese Substanz in derselben Beziehung zum Dichlornitrobenzol wie das beschriebene Isomer des Chlornitrobenzols zu letzterem.

Das Dichlornitrobenzol krystallisirt in dünnen Tafeln und Prismen von etwas gelblicher Färbung; es ist unlöslich in Wasser, schwerlöslich in Weingeist, leichter in Aether, Benzol und heissem Weingeist. Dasselbe schmilzt bei 55° C. zu einer gelblichen Flüssigkeit und erstarrt bei 25° C. Es destillirt bei starker Erhitzung unzersetzt über und besitzt einen eigenthümlichen an Zimmt erinnernden Geruch.

2) Dichloranilin.

Das Dichloranilin ist noch wenig bekannt. Hofmann (Handwörterb. der reinen und angew. Chem., Suppl.-Bd. A—C, p. 249) erhielt dasselbe durch Erhitzen von Bichlorisatin mit Kalihydrat, hat es aber wegen der Schwierigkeit, welche die Darstellung grösserer Quantitäten von reinem Bichlorisatin darbietet, nicht näher untersucht.

Gries (Ann. d. Chem. u. Pharm. **121**, 268) stellte dasselbe ferner aus dem Dichloracetanilid dar, ebenfalls durch Destillation mit Kalihydrat.

Derselbe beschränkte aber seine Untersuchung nur auf die Darstellung des Platindoppelsalzes.

Aus diesen Gründen glaubte ich die Kenntniss desselben noch vervollständigen zu müssen.

Das Dichloranilin wurde durch Reduction mit Zinn, Salzsäure und Alkohol aus dem vorher beschriebenen Dichlornitrobenzol dargestellt. Man verfährt dabei ganz in der Weise, wie ich diess bei der Darstellung des Trichloranilin (Ann. d. Chem. u. Pharm. **137**, 125) beschrieben habe. Da man das chlorwasserstoffsaure Salz erhält, so muss selbstredend die Abscheidung der Base mit Alkali erfolgen. Dieselbe wurde aus Alkohol umkrystallisirt und wie nachstehend analysirt:

0,575 Grm. mit chromsaurem Blei verbrannt gaben 0,9275 CO_2 = 0,252 C = 44,3 p.C.

		Ber.	Gef.
C_{12}	72	44,46	44,3
H_5	5	3,08	— *)
Cl_2	70,92	43,08	—
N	14	9,26	—
	161,92	99,88	

Den Verlauf der Reaction verdeutlicht die Gleichung

$$C_{12}H_3Cl_2(NO_4) + 6H = C_{12}H_5Cl_2N + 4HO,$$

aus welchen beiden Daten sich die Formel

$$\left.\begin{matrix} C_{12}H_3Cl_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$$

ergiebt.

Das Dichloranilin krystallisirt in kleinen prismatischen Nadeln. Es ist im Vergleiche zu Chlor- und Trichloranilin

*) Wasserstoffbestimmung ging verloren.

ziemlich löslich in Wasser und sehr leicht löslich in den meist angewendeten geistigen Lösungsmitteln. Dasselbe schmilzt bei 50° C. und destillirt bei circa 250° C. fast unzersetzt über. Es besitzt einen eigenthümlichen Geruch, ähnlich dem des Trichloranilins, obgleich nicht so penetrant. Das Dichloranilin bildet mit den stärkeren Mineralsäuren gut charakterisirte und leicht krystallisirende Salze.

Einige Krystalle desselben mit Schwefelsäure und Salpetersäure übergossen, nehmen eine rothe Färbung an, welche auf Zusatz von Wasser in Gelb übergeht.

Es mag hier noch am Orte sein, anzuführen, dass bei den Chloranilinen eine gewisse Regelmässigkeit in der Differenz der Siedepunkte stattfindet.

Nach meinen früheren Beobachtungen liegen die Siedepunkte von Monochlor- und Trichloranilin ungefähr bei 230 und 270°, während Dichloranilin, wie bemerkt, bei 250 siedet oder:

		Differenz
$\left.\begin{matrix} C_{12}H_4Cl \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$	230°	
		20°
$\left.\begin{matrix} C_{12}H_3Cl_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$	250°	
		20°
$\left.\begin{matrix} C_{12}H_2Cl_3 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$	270°	

Der Siedepunkt steigt demnach durch Einführung von je einem Aequivalent Chlor um circa 20° C.

Ich gestatte mir noch zu bemerken, dass bekanntlich bei den Chlorbenzolen eine Siedepunktdifferenz von ungefähr 40° C. statt findet, also fast das Doppelte wie bei den Chloranilinen.

Salze des Dichloranilins.

Das chlorwasserstoffsaure Dichloranilin krystallisirt in Nadeln.

Das schwefelsaure Salz erhält man durch Auflösen von Dichloranilin in concentrirter Schwefelsäure; in verdünnter findet nur sehr langsam eine Lösung statt. Dasselbe krystallisirt in Schuppen von starkem Glanze.

Das salpetersaure Dichloranilin durch Auflösen der

Base in Salpetersäure erhalten krystallisirt gleichfalls in Schuppen, welche sich mit der Zeit roth färben.

Es gelang nicht auf einfachem Wege, noch weitere Salze des Dichloranilins mit anderen Säuren darzustellen.

Sulfodichlorbenzolsäure.

Rauchendes oder Nordhäuser Vitriolöl wirkt bei gewöhnlicher Temperatur auf Dichlorbenzol nicht ein, so dass diese Säure als ein Mittel zur Trennung von Mono- und Dichlorbenzol dienen kann. Bei starkem Erwärmen und bisweiligem Schütteln findet hingegen vollständige Lösung in einem Ueberschusse von Säure statt. Beim Erkalten krystallisirt die gebildete Sulfosäure. Das Ganze wurde mit Wasser verdünnt, mit kohlensaurem Blei gesättigt, abfiltrirt und die Lösung zur Krystallisation befördert. Die erhaltenen Krystalle nochmals umkrystallisirt, abermals in Wasser gelöst und die Lösung mit Schwefelwasserstoff zersetzt, vom Schwefelblei abfiltrirt, liefert die wässerige Sulfodichlorbenzolsäure. Dieselbe ward auf dem Wasserbade abgedampft und krystallisiren gelassen. Die Säure lässt sich noch vortheilhafter auf die Weise darstellen, wenn man den Dampf von wasserfreier Schwefelsäure in ein Kölbchen leitet, welches Dichlorbenzol enthält. Die Einwirkung findet unter starker Erwärmung statt. Man löst dann in Wasser, filtrirt von einem unlöslichen Körper, wahrscheinlich Dichlorsulfobenzid ab und verfährt wie oben.

1,594 Grm. der krystallisirten Säure verloren im Exsiccator über Schwefelsäure 0,1985 Grm. $HO = 12{,}4$ p.C.

1,594 bis 120° erhitzt verloren 0,2285 Grm. $HO = 14{,}3$ p.C.

Die Formel $\left.\begin{matrix} C_{12}H_3Cl_2(S_2O_4) \\ H \end{matrix}\right\} O_2 + 4HO$ verlangt 13,6 p.C. HO.

Aus diesen Daten geht hervor, dass die Säure nicht alles Krystallwasser im Exsiccator verlor, während eine Temperatur von 120°, wobei dieselbe schmilzt, einen kleinen Theil derselben zersetzt oder verflüchtigt.

0,6205 wasserfreie Substanz mit chromsaurem Blei verbrannt gaben 0,721 $CO_2 = 0{,}196$ $C = 31{,}4$ p.C.

0,6205 wasserfreie Substanz mit chromsaurem Blei verbrannt gaben 0,114 HO = 0,0126 H = 2 p.C.

		Ber.	Gef.
C_{12}	72	31,73	31,4
H_4	4	1,71	2,0
Cl_2	70,92	31,25	—
S_2	32	14,10	—
O_6	48	21,15	—
	226,92	99,94	

Der analysirten Substanz entspricht daher die Formel

$$\left.\begin{matrix}C_{12}H_3Cl_2(S_2O_4)\\H\end{matrix}\right\}O_2 + 4HO.$$

Die Sulfodichlorbenzolsäure krystallisirt aus wässeriger Lösung in farblosen rhombischen Säulchen, welche über 100°C. schmelzen und in Wasser leicht, in ätherischen Lösungsmitteln schwerer löslich sind.

Salze der Sulfodichlorbenzolsäure.

Dieselben zeichnen sich durch eine grosse Krystallisationsfähigkeit aus, sind durchgehends ziemlich schwer löslich in Wasser und ertragen hohe Temperaturen (über 200°) ohne Zersetzung. Beim Glühen zersetzen sie sich unter Entbindung schwefliger Säure und eigenthümlich riechender Producte, worüber ich noch später berichten werde. Dieselben sind fast unlöslich in Weingeist und Aether.

Sulfodichlorbenzolsaures Kali, $\left.\begin{matrix}C_{12}H_3Cl_2(S_2O_4)\\K\end{matrix}\right\}O_2 + 2HO.$

Das Salz wurde durch Neutralisiren der wässerigen freien Säure mit kohlensaurem Kali erhalten. Dasselbe krystallisirt in kleinen Säulchen und Tafeln. Das wasserfreie Salz nimmt an der Luft sehr bald seinen früheren Krystallwassergehalt wieder auf. In Weingeist und Aether unlöslich.

Die Zusammensetzung des Salzes wurde wie nachstehend constatirt:

0,7535 Grm. Substanz auf 140—150° C. erhitzt verloren 0,0465 Grm. HO = 6,1 p.C.

0,7005 wasserfreies Salz mit einigen Tropfen Schwefelsäure befeuchtet und geglüht gaben 0,2205 KO,SO_3 = 31,4 p.C.

Für obige Formel ergiebt sich:

	Ber.	Gef.
KO,SO_3 *)	31,9	31,4
HO	6,3	6,1

Sulfodichlorbenzolsaures Natron, $\left.\begin{matrix} C_{12}H_3Cl_2(S_2O_4) \\ Na \end{matrix}\right\} O_2 + 2HO.$

In analoger Weise wie das Kalisalz mit kohlensaurem Natron erhalten. Krystallisirt in gut ausgebildeten sechsseitigen Tafeln, welche einen besonders starken Glanz zeigen. Die Analyse ergab:

0,43 Substanz auf 130—140° erhitzt verloren 0,031 HO = 6,9 p.C.

0,4035 Grm. wasserfreies Salz wie oben geglüht hinterliessen 0,115 NaO,SO_3 = 28,5 p.C.

Die obige Formel verlangt:

	Ber.	Gef.
NaO,SO_3	28,5	28,5
HO	6,7	6,9

Sulfodichlorbenzolsaures Ammoniak,

$$\left.\begin{matrix} C_{12}H_3Cl_2(S_2O_4) \\ NH_4 \end{matrix}\right\} O_2 + 2HO.$$

Durch gegenseitige Neutralisirung von Ammoniak und Sulfodichlorbenzolsäure dargestellt. Krystallisirt in Nadeln und ist ziemlich leicht löslich in Wasser, wodurch es sich besonders von dem monchlorbenzolschwefelsauren Ammoniak unterscheidet. Eine Krystallwasserbestimmung desselben ergab:

1,153 Grm. Substanz auf 140—150° erhitzt verloren 0,075 HO = 6,5 p.C.

	Ber. für obige Formel	Gef.
HO	6,8	6,5

Sulfodichlorbenzolsaure Baryterde,

$$\left.\begin{matrix} C_{12}H_3Cl_2(S_2O_4) \\ Ba \end{matrix}\right\} O_2.$$

Durch Sättigen von kohlensaurem Baryt mit der Säure erhalten. Krystallisirt in Blättchen wie die Formel zeigt ohne

*) Der Erleichterung halber ist bei Berechnung der Metalloxyde 1 Aeq. SO_3 der Formel mit einbegriffen.

Krystallwassergehalt. Auf 200° erhitzt, bläht sich der Körper unter Zersetzung stark auf, indem derselbe ein ausserordentlich grosses Volumen einnimmt.

2,805 Grm. Substanz geglüht gaben 1,10 BaO,SO_3 = 39,21 p.C.

	Ber. für obige Formel	Gef.
BaO,SO_3	39,5	39,21

Sulfodichlorbenzolsaure Magnesia,

$$\left.\begin{matrix} C_{12}H_3Cl_2(S_2O_4) \\ Mg \end{matrix}\right\} O_2 + 6HO.$$

Kohlensaure Magnesia in der Säure gelöst gab beim Abdampfen dieses Salz in verfilzten farblosen Nadeln.

Die Analyse ergab:

0,37 wasserfreies Salz geglüht gaben 0,101 schwefelsaure Magnesia = 27,3 p.C.

0,460 auf 130° erhitzt verloren 0,09 HO = 19,5 p.C.

Die obige Formel beansprucht:

	Ber. für wasserfreies Salz	Gef.
MgO,SO_3	27,6	27,3
HO	18,6	19,5

Sulfodichlorbenzolsaures Bleioxyd,

$$\left.\begin{matrix} C_{12}H_3Cl_2(S_2O_4) \\ Pb \end{matrix}\right\} O_2 + 3HO.$$

Darstellung wie oben beschrieben. Krystallisirt in büschelförmig gruppirten Nadeln, bisweilen in grossen Krystallen, welche an der Luft durch Verlust von Krystallwasser mattes porcellanartiges Aussehen erhalten.

1,043 Grm. auf 180—200° erhitzt verloren 0,079 HO = 7,5 p.C.

0,964 wasserfreies Salz (mit SO_3) geglüht lieferten 0,452 PbO,SO_3 = 46,9 p.C.

Die obige Formel verlangt:

	Ber.	Gef.
PbO,SO_3	47,2	46,9
HO	7,8	7,5

Sulfodichlorbenzolsaures Silberoxyd, $\left.\begin{matrix} C_{12}H_3Cl_2(S_2O_4) \\ Ag \end{matrix}\right\} O_2$.

Durch Auflösen von Silberoxyd in der wässerigen Säure erhält man das Salz; krystallisirt in grauweissen spiessigen Nadeln von perlmutterähnlichem Glanze. Schmilzt beim Erhitzen und hinterlässt kohlehaltiges Silberpulver.

0,6275 Grm. Substanz mit HCl gefällt gaben 0,263 Grm. AgCl = 0,19796 Ag = 31,5 p.C.

Obige Formel verlangt:

	Ber.	Gef.
Ag	32,3	31,5

Mononitrotetrachlorbenzol.

Das Tetrachlorbenzol lässt sich durch Kochen mit rauchender Salpetersäure nicht nitriren, indem die Einwirkung derselben äusserst langsam von statten geht. Eine Mischung von Nordhäuser Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure wirkt indessen schneller darauf ein. Trotzdem habe ich zur vollständigen Ersetzung eines H-Atoms durch NO_4 die Behandlung mit diesem Säuregemisch mehreremale wiederholen müssen. Es geschieht diess am besten in einer Retorte mit Vorlage, um Verlust zu vermeiden. Die erhaltenen Krystalle wurden mit etwas verdünnter Kalilauge und schliesslich mit Wasser gewaschen. (Dabei bemerkt man eine intensiv violette Färbung, wahrscheinlich von etwas gebildetem Chloranil herrührend, welches mit der Kalilauge bekanntlich violettes dichloranilsaures Kali bildete.) Aus heissem Alkohol mehreremale umkrystallisirt erhält man dasselbe in einem zur Analyse geeigneten reinen Zustande.

I. 0,336 Grm. Substanz mit chromsaurem Blei und vorgelegtem Kupfer verbrannt hinterliessen 0,344 CO_2 = 0,09381 C = 27,9 p.C. und 0,0325 Grm. HO = 0,003611 H = 1,07 p.C.

II. 0,46 Grm. Substanz dessgl. gaben 0,468 CO_2 = 0,127 C = 27,1 p.C. und 0,047 HO = 0,0052 H = 1,1 p.C.

0,590 Grm. Substanz nach der Dumas'schen Stickstoffbestimmung analysirt gaben 27 C.C. bei 16° C. und 758 Mm. Barometerstand.

Hieraus berechnet sich nach der Formel:

$$P = 0,001256 . 27 . \frac{1}{1 + 0,00367 . 16} . \frac{758 - 13,536}{760} =$$
$$0,0316 \text{ Grm. N} = 5,35 \text{ p.C.}$$

0,633 dessgl. gaben 29 C.C. bei 15° C. und 756 Mm. Barometerstand, entsprechend = 0,0337 N = 5,33 p.C.

Die erhaltenen Resultate zusammengestellt ergeben:

		Berechnung	Versuch	
			I.	II.
C_{12}	72	27,60	27,19	27,90
H	1	0,38	1,11	1,07
Cl_4	141,84	54,33	—	—
N	14	5,36	5,35	5,33
O_4	32	12,26	—	—
	260,84	99,93		

Hieraus ergiebt sich die Formel $C_{12}HCl_4(NO_4)$ und es verläuft der Process nach der Gleichung

$$C_{12}H_2Cl_4 + NO_5HO = C_{12}HCl_4(NO_4) + 2HO.$$

Das Mononitrotetrachlorbenzol krystallisirt in Nadeln, welche bei 75—78° schmelzen und bei 62° erstarren. Dasselbe destillirt ungefähr bei 300° C., ist absolut unlöslich in Wasser und sehr schwer löslich in den meisten geistigen Lösungsmitteln.

Tetrachloranilin.

Die Reduction des vorher beschriebenen Körpers mit Wasserstoff liess das bis jetzt noch unbekannte Tetrachloranilin erwarten. Man verfährt wie bei Darstellung des Trichloranilins unter Anwendung einer Retorte mit Vorlage. Die Gleichung

$$C_{12}HCl_4(NO_4) + 6H = C_{12}H_3Cl_4N + 4HO$$

versinnlicht den Verlauf der Reaction.

Die Zusammensetzung dieser Substanz geht aus der nachstehenden Elementaranalyse hervor.

I. 0,241 Substanz gaben mit chromsaurem Kali und Kupfer verbrannt 0,271 Grm. CO_2 = 0,0739 C = 30,7 p.C. und 0,04 Grm. HO = 0,005 H = 2,0 p.C.

II. 0,2515 Grm. Substanz gaben 0,285 CO_2 = 0,07772 C = 30,9 p.C. und 0,035 HO = 0,005 H = 1,9 p.C.

		Ber.	Versuch I.	Versuch II.
C_{12}	72	31,14	30,7	30,9
H_3	3	1,299	2,0	1,9
Cl_4	141,84	61,44	—	—
N	14	6,064	—	—
	230,84	99,943		

Dem Tetrachloranilin entspricht die Formel $\left.\begin{matrix}C_{12}HCl_4\\H_2\end{matrix}\right\}N$.

Diese Substanz krystallisirt in einem Gewebe von äusserst zarten farblosen Nadeln, welche nach dem Trocknen ein aussergewöhnliches grosses Volumen einnehmen. An dem Lichte röthen sich dieselben nach und nach. Das Tetrachloranilin schmilzt bei 90° C. Dasselbe ist unlöslich in Wasser, dagegen ziemlich löslich in heissem Weingeist, Aether und Benzol. Starke Mineralsäuren lösen es beim Erwärmen. Beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich dasselbe wieder aus. Aetzende Kali- und Natronlauge dagegen wirken nicht merklich lösend darauf ein. Das Tetrachloranilin besitzt keinen bemerkenswerthen Geruch, wodurch es sich von dem Trichloranilin besonders unterscheidet, welches letztere, wie früher angeführt, höchst widerlich riecht. Wird dasselbe mit einigen C.C. Schwefelsäure übergossen und ein Tropfen Salpetersäure hinzugefügt, so nehmen die Krystalle und Flüssigkeit eine grasgrüne Färbung an, welche nach Zusatz von Wasser in Gelb übergeht. (Siehe Di- und Trichloranilin.)

XXXVIII.

Versuche mit Itacolumit (Articulit).

Dieses vom Itacolumigebirge Brasiliens seinen Namen führende Gestein, in welchem zuerst Diamanten anstehend gefunden worden, hat aus diesem Grunde und wegen seiner eigenthümlichen Structur besonderes Interesse. Desshalb hat Ch. Wetherill einige Versuche damit angestellt, die zur Er-

klärung seiner physikalischen und chemischen Zusammensetzung dienen sollten (Sillim. Amer. Journ. [2] **44**, No. 130, p. 61).

In ausgedehnteren Bildungen findet sich ausser in Brasilien der Itacolumit im Ural, Georgia und Nord-Carolina und die vom Vf. untersuchten Proben stammten aus dem Berg Saraw (Grfsch. Stokes, Nord-Carolina) und aus Minas Geraes (Brasilien). Beide Proben glichen sich bis auf Farbe und Structur, von denen die erstere von der Probe aus Nord-Carolina etwas heller gelblich und die letztere etwas feinkörniger war.

Bekanntlich ist der Itacolumit ein blättriges Quarzgestein aus der Talkreihe, der sein blättriges Gefüge ein wenig Talk- oder Glimmer-Beimischung verdankt, und eine Biegsamkeit besitzt, welche Jeden mit der gewöhnlichen Starrheit der Felsen Bekannten in Staunen versetzt. Dieser Beweglichkeit Ursache zu ergründen machte der Vf. mehrere Versuche.

Das Gestein lässt sich in einer Richtung sehr leicht in Platten spalten und besitzt senkrecht darauf hier und da kleine Risse. Durch dasselbe zerstreut finden sich spärliche kleine Glimmerblätter von gleichmässiger Grösse, in parallelen Ebenen gelagert, wie sie sich aus einer Flüssigkeit abzusetzen pflegen. Wo sie häufig beisammen liegen, da spaltet das Gestein sehr leicht. Senkrecht auf die Spaltungsebene angerieben, zeigt der Itacolumit keine Glimmerblätter, sondern man sieht auf die schmalen Seiten derselben, erkennt aber sehr deutlich das blättrige Gefüge.

Unter dem Mikroskop erscheint der Hauptbestandtheil des Gesteins, Quarz, in feinen scharfkantigen Körnern, daneben ein wenig Glimmer und gelegentlich äusserst kleine schwarze Körnchen. Das spec. Gew. der Probe aus Nord-Carolina war 2,61, im Vacuo von Luft befreit 2,69. Die Zusammensetzung war

Glühverlust . .	0,17
Kieselerde . .	95,89
Eisenoxyd . .	2,78
Kalkerde . . .	0,84
	99,68

ausserdem gab die qualitative Probe noch Anzeichen von Kali, Natron, Manganoxydul, Magnesia, aber keine Thonerde. Das Eisen ist ungleichmässig in der Masse vertheilt.

Durch Schlämmen liessen sich die meist farblosen, bisweilen dunkelbraunen Glimmerblätter nicht vollständig vom Quarz trennen. Das Abgeschlämmte, auf Platinblech erhitzt, backt ein wenig zusammen, der feine Staub schwillt etwas auf, in Phosphorsalz liefert es ein Kieselskelett, in Borax löst es sich klar. Einen Fluorgehalt verrieth der Glimmer nicht, im Spectroskop enthüllte er nur Kali und Natron, ebenso der durch Flusssäure aufgeschlossene Antheil.

Die Härte der Kieselkörner des Gesteins ist ungefähr die des Achats, welchen sie schwach ritzen. Die Porosität des Gesteins ist so gross, dass Wasser in seinen Höhlungen leicht hindurchfiltrirt, selbst in Richtungen senkrecht zur Schichtung. Noch leichter diffundiren Gase durch dasselbe.

Zur Rothgluth gebracht, wird das Mineral roth und in seiner Biegsamkeit nicht beeinträchtigt, im Knallgas schmilzt es zu fast farblosem Glas.

Im brasilianischen Gestein, welches nicht analysirt wurde, sind die Kieselkörner grösser, die Farbe röthlichbraun und vielleicht etwas mehr Glimmer darin, sonst gleicht es dem von Nord-Carolina durchaus.

Die Biegsamkeit des Itacolumits wird veranlasst durch kleine unzählige Kugelcharniere, die gleichförmig durch die ganze Steinmasse liegen. Um diess wahrzunehmen, machte der Vf. verschiedene dünne Schnitte in 3 Richtungen: parallel der Schichtung, senkrecht darauf und wiederum senkrecht auf die vorigen Ebenen. Diess geschah, indem die Schnitte mit Schellack auf eine Glasplatte gekittet und bis zur gewünschten Dünne abgerieben wurden. Nach Entfernung des Schellacks durch Weingeist befestigte man die Schnitte auf Kork derartig, dass die Bewegung und das Spiel ihrer Kugelcharniere unter dem Mikroskop beobachtet werden konnte. Man sieht traubenartig zusammengehäufte Sandkörner, die ganz lose neben einander zu liegen scheinen und erst bei der Umdrehung durch den knarrenden Ton zeigen, dass sie in

einander verschränkt sind. Die äusserst wenigen Glimmerblätter haben keinen Antheil an der Bewegung, auch ist die Articulation nicht wie bei den Basaltsäulen, sondern die Sandkörner sind zu Gruppen zusammengehäuft, von denen einige Höhlungen, andere Ausbuchtungen besitzen und die letzteren greifen in die Höhlungen ihrer Nachbarn ein. Auf diese Art entsteht durch die Anhäufung von solchen Gelenken eine Beweglichkeit nach allen Richtungen, die in dicken Platten nicht so bemerkbar ist, wie in dünnen, jedenfalls aber den Namen *„Articulit"* rechtfertigt. Jede Gruppe scheint 20—50 Sandkörner zu enthalten, die lose verkittet und nicht plattenförmig gestaltet, sondern scharfkantig sind.

Der Kitt, welcher die Körner des Minerals zusammenhält, ist nicht Eisenoxyd, denn nach langem Kochen mit Salzsäure verändert sich äusserlich nichts, vielmehr scheint er Kieselsäurehydrat zu sein, denn kochende Kalilösung und besonders verdünnte Flusssäure bewirken ein Zerfallen der Masse in Körner. Ein aus Itacolumit parallel der Schichtungsebene geschnittener Cylinder von 198 Mm. Länge auf 13 Mm. Durchmesser verkürzte sich beim Zusammendrücken um 0,5 Mm. und gestattete eine Axendrehung um 10°.

Die physikalische Beschaffenheit, welche zu dem eigenthümlichen gegliederten Gefüge des Itacolumits geführt hat, mag von grossem Einfluss auf die Krystallisation des Diamants gewesen sein, aber aus dem bisherigen Studium vermag der Vf. auch keine andere Hypothese für die Entstehung jenes Edelsteins aufzustellen, als die von de Chancourtois vorgebrachte, dass der Diamant in naher Beziehung zu Petroleum führenden Schichten stehe und wohl durch Oxydation eines Kohlenwasserstoffs erzeugt sei. In Folge der ungewöhnlich starken Ritzung eines Achatmörsers durch eine seiner Proben, in welcher die kleinen schwarzen Körnchen (s. oben) sich befanden, kam der Vf. auf den Gedanken, dass letztere Diamantsplitterchen gewesen sein möchten. Die Versuche aber, im Itacolumit die muthmasslich noch vorhandenen Reste von Bitumen oder Petroleum nachzuweisen, missglückten völlig und der Vf. meint, man dürfe, wenn der Diamant durch allmähliche und langsame Oxydation von Kohlen-

wasserstoffen entstanden sei, Reste davon auch nicht mehr im Gestein erwarten.

Die Möglichkeit, dass jener Sand bei seiner Bildung zu Itacolumit in einer Flüssigkeit suspendirt war, welche durch den Gehalt von irgend einer Substanz die gleichmässige Berührung der Sandkörner unter einander verhinderte, veranlasste den Vf. zu einigen Versuchen. Es wurde trockener Sand mit Wasser betropft und hierauf mit Petroleum, wobei sich viel leichter Klümpchen bildeten als mit Wasser allein. Die einzelnen Klümpchen, deren Kieselpartikeln Wasser zwischen sich enthalten, sind von benachbarten Klümpchen durch eine dünne Petroleumschicht ausser wässeriger Berührung. Zwischen den Sandkörnern konnte also, wenn ein gleicher Fall in der Natur angenommen wird, Verkittung eintreten, zwischen den Klümpchen aber nicht. So behandelter Sand bot unter dem Mikroskop täuschende Aehnlichkeit mit Itacolumit dar.

XXXIX.

Notizen.

1) Einige neue Nitroderivate der Benzyläther

hat E. Grimaux dargestellt (Compt. rend. t. 65, 211). Den Nitrobenzylalkohol erhielt der Verf. auf analoge Weise wie Cannizzaro den Benzylalkohol aus dem Benzoylhydrür. Nitrobenzoylhydrür wurde in alkoholische Kalilösung eingetragen, wodurch nach wenigen Augenblicken eine bald körnige, bald gallertartige Masse von nitrobenzoësaurem Kali entstand. Dieses wurde durch Wasser gelöst und es schied sich der Nitrobenzylalkohol als dickes zähes Oel ab.

$$2[C_7H_5(NO_2)O] + KHO = C_7H_4(NO_2)O_2K + C_7H_7(NO_2)O.$$

Es zeigt selbst bei langem Stehen im luftleeren Raume keine Spur von Krystallisation und kann bei gewöhnlichem Drucke nicht ohne Zersetzung destillirt werden.

Wird Chlorbenzyl $C_7H_7Cl = C_6H_5,CH_2Cl$ mit rauchender Salpetersäure behandelt, so erhält man nach Beilstein ein Nitroderivat, welches durch Oxydation Nitrodracylsäure giebt.

Um es von dem Chlorür zu unterscheiden, welches durch Oxydation die Nitrobenzoësäure geben würde, kann man diesen Körper *Nitrodracäthylchlorür* nennen.

Das Nitrodracäthylchlorür $C_6H_4(NO_2)CH_2,Cl$ stellt aus Alkohol umkrystallisirt dünne weisse Nadeln oder perlmutterglänzende Blättchen dar und löst sich leicht in siedendem Alkohol und Aether.

Es schmilzt bei 70° und hat dabei einen aromatischen Geruch. Auf die Haut gebracht erzeugt es heftiges Brennen. Erwärmt man es einige Stunden mit einer alkoholischen Lösung von essigsaurem Kali, so entsteht Chlorkalium und die Lösung enthält essigsaures Nitrodracäthyl,

$$C_6H_4(NO_2),CH_2(C_2H_3O_2),$$

welches sich etwas in siedendem Wasser, leichter in Alkohol und Aether löst und aus seinen Lösungen in farblosen glänzenden Blättchen anschiesst. Es schmilzt bei 85°.

---

2) Ueber die Bildung von Cyan

hat de Romilly (Compt. rend. t. **65**, 865) im Anschluss an die Arbeiten von Langlois folgende Versuche angestellt. Der Verf. liess Leuchtgas durch ammoniakhaltiges Wasser streichen und entzündete dann das aus einer engen Mündung strömende Gasgemisch. Die Flamme richtete er auf eine Lösung von Kali, Natron oder auf Kalkmilch und schon nach wenigen Minuten zeigten Eisensalze die Anwesenheit von Cyanverbindungen in den Flüssigkeiten. Richtet man die Flamme auf Kalilauge, in der fein zertheiltes Eisen suspendirt ist, so erhält man sogleich Ferrocyankalium und eine beträchtliche Menge von Ferridcyankalium. Der Contact der Flamme mit einer Basis ist bei der Bildung des Cyans aus Ammoniak durchaus unnöthig, wie durch folgenden Versuch gezeigt wird. Entzündet man die Flamme in einer Glasröhre und saugt die Verbrennungsproducte durch eine alkalische Flüssigkeit, so findet man nach kurzer Zeit Cyanverbindungen in derselben; hat man nur destillirtes Wasser vorgelegt, so enthält dieses Cyanammonium. Es weist dieser Versuch recht deutlich auf die Nothwendigkeit einer sorgfältigen Rei-

nigung des Leuchtgases von beigemengtem Ammoniak hin. Bei allen diesen Versuchen waren die Flammen leuchtend. Verbrennt man das Gas vollständig mittelst eines Bunsen'schen Brenners, so erhält man keine Cyanverbindungen.

Wie das Leuchtgas verhalten sich unter denselben Umständen auch das Oel und andere Kohlenwasserstoffe.

Aus den vorstehenden Versuchen folgt also, dass in einem Gemenge von Ammoniakgas mit Leuchtgas beim unvollständigen Verbrennen sich der Kohlenstoff mit dem Stickstoff in der Flamme verbindet, und dass beim Zusammentreffen der Flamme mit Kali, Natron oder Kalk die Cyanverbindungen des Kalium, Natrium oder Calcium entstehen.

---

3) Mangansuperoxyd und Harnsäure.

Wenn nach Hilb. Wheeler (Sill. Amer. Journ. [2] **44**, No. 131, p. 218) gleiche Mengen Wasser, Harnsäure und Mangansuperoxyd erhitzt werden, unter zeitweiligem Zusatz kleiner Quantitäten Schwefelsäure, bis keine Einwirkung weiter stattfindet, so enthält das von der schwarzen Masse Abfiltrirte Parabansäure, die nach dem Verdampfen in breiten hexagonalen Krystallen anschiesst.

Erhitzt man Harnsäure mit viel Wasser zum Kochen und fügt dann Mangansuperoxyd zu, so lange noch Kohlensäure entweicht, so enthält der unlösliche Rückstand neben Braunstein oxalsaures Manganoxydul und das Filtrat giebt beim Verdunsten Allontoin, dann Harnstoff und schliesslich eine amorphe Substanz.

Erhitzt man aber Harnsäure mit wenig Wasser und Braunstein, so erhält man Kohlensäure, Oxalsäure und Harnstoff, aber nur sehr wenig Allantoin.

Das Mangansuperoxyd verhält sich demnach gegen die Harnsäure wie das Bleisuperoxyd.

---

4) Die natürlichen Eisenoxydhydrate.

Das von Breithaupt, Bergemann und Hermann analysirte Eisenoxydhydrat von der Formel $\ddot{F}e_2\dot{H}$, welches mit dem Namen *Turgit* belegt wurde, ist jetzt auch in den

Eisengruben von Salisbury (Connecticut) gefunden, die durch ihr ausgezeichnetes Vorkommen von Limonit berühmt sind (Sill. Amer. Journ. [2] **44**, No. 131, p. 219).

Rodman fand hier den Turgit als Auskleidungen von Höhlungen im Brauneisenstein, er hatte faserige Structur und unterschied sich vom Brauneisenstein durch seine entschieden rothe Farbe, die namentlich sein Pulver zeigte. In Schichten von 1 Zoll und mehr Dicke auf dem Brauneisenstein abgelagert, war die Abgrenzungslinie zwischen beiden so scharf, dass eine Trennung derselben leicht und vollständig möglich war.

Die physikalischan Eigenschaften des Turgits sind denen des gewöhnlichen Hämatits (Rotheisensteins) so ähnlich, dass man beide nur durch eine Glühprobe und das dabei eintretende starke Decrepitiren des Turgits von einander unterscheiden kann. Die Härte des Turgits war = 5,5, das spec. Gew. = 4,14. Im Exsiccator verlor er 1,40 p.C. und dann bei 100° nichts weiter.

Die Analyse ergab in 100 Th.:

Eisenoxyd	91,36
Manganoxyd	0,61
Thonerde	0,75
Kieselerde in Säure gelöst	0,23
Kieselerde in Säure unlöslich	1,83
Wasser	5,20
Phosphorsaures u. schwefelsaures Kobaltoxyd	Spuren
	99,98

Auch Roepper hat mit dem Limonit (Brauneisenstein) des Lehigh Thales nicht selten Turgit beobachtet und unter den Exemplaren von Brauneisenstein des Yale College Cabinets fand Brush einige schöne Exemplare, die aus Düsseldorf und Joditz (Bayern) stammten. Wahrscheinlich kommt das Mineral noch viel häufiger vor als man bis jetzt annimmt und ist von den Mineralogen meist mit Rotheisenstein verwechselt worden.

XL.

Zusammenhang zwischen Krystallform und chemischer Constitution.

(Im Auszug.)

Hierüber macht Dana (Sillim. Amer. Journ. [2] **44**, No. 130, p. 89; No. 131, p. 252) folgende Betrachtungen:

Unter den Oxyden sind die Protoxyde, wie die Metalle, dadurch charakterisirt, dass sie isometrisch (regulär) krystallisiren, die Sesquioxyde dagegen hexagonal. Die Bioxyde sind typisch tetragonal (quadratisch, 2 + 1axig), z. B. Zinnstein, Rutil und Anatas. Unter allen dreien giebt es jedoch auch andere Formen, so z. B. ist $\dot{Z}n$ hexagonal, $\ddot{T}i$ als Brookit und $\ddot{M}n$ als Pyrolusit orthorhombisch (1 + 1axig); aber diese Fälle kann man als Folgerungen des Polymerismus ansehen — oder wie andere es betrachten — des Dimorphismus.

Nimmt man das Sauerstoffatom in seiner fundamentalen Natur als doppelt, so ist die Zahl der Sauerstoffatome (oder des negativen Elements überhaupt) in den Protoxyden = 2, in den Sesquioxyden = 6 oder ein Multiplum von 3, in den Bioxyden = 4.

Da in allen hexagonalen Verbindungen die Atomzahl des negativen Elements 3 oder ein Multipel davon und in den tetragonalen 2, 4 oder ein Multipel davon ist, so scheinen die hexagonalen und tetragonalen Systeme auf diesen Zahlen zu beruhen und ihre Symmetrie eine Folgerung davon zu sein.

1) Tetragonale Species. Unter den Unisilicaten — d. h. denjenigen Silicaten, in denen das Sauerstoffverhältniss der Base zu dem der Säure ($\ddot{S}i$) = 1 : 1, also die Zahl der Sauerstoffatome = 4 oder ein Multiplum davon ist — sind tetragonale Beispiele häufig, während sie unter den Bisilicaten (Sauerstoffverhältniss von $\dot{R}:\ddot{S}i$ = 1 : 2, also Atomzahl des Sauerstoffs = 3 oder ein Multiplum) ganz fehlen. Das letztere gilt auch für die wasserfreien Carbonate $\dot{R}\ddot{C}$. Aber unter diesen Bisilicaten und Carbonaten giebt es viele hexagonale Beispiele. Der Scheelit ($\dot{C}a\ddot{W}$), Scheeletin ($\dot{P}b\ddot{W}$), Wulfenit

($\dot{Pb}\ddot{\ddot{M}}o$), Xenotim ($\dot{Y}_3\dddot{\ddot{P}}$) sind tetragonal; ebenso der Matlockit ($PbCl + \dot{Pb}$), dagegen $PbJ + 2\dot{Pb}$ hexagonal und $PbCl + 2\dot{Pb}$ orthorhombisch. Cerasin ($PbCl + \dot{Pb}\ddot{C}$), worin die Zahl der negativen Elemente 4 beträgt, ist tetragonal, Hausmannit $\dot{Mn}\ddot{Mn}$ ebenfalls. Letzteren würde man besser $\dot{Mn}_2\ddot{Mn}$ formuliren, um an seine nähere Beziehung zur Bioxydgruppe RO_2 zu erinnern, während $\dot{Mn}\ddot{Mn}$ die typische Formel der isometrischen Spinellgruppe ist. Analog erscheint der tetragonale Chalkopyrit ($2(Cu,Fe)S + FeS_2$), Braunit $(MnSi)_2O_3$ dagegen erscheint als Ausnahme, insofern die Säure seiner negativen Bestandtheile nach Rammelsberg ($\ddot{Mn}_3,\dot{Mn},\ddot{Si}$) = 12 ist. Aber die wahre Anordnung der Bestandtheile macht ihn nicht zu einem Sesquioxyd, sondern zu einem Bioxyd wie Hausmannit, dem er in seiner tetragonalen Form nahe steht, denn man kann ihn $2(\dot{Mn}_2\ddot{Mn}) + \ddot{Mn}\ddot{Si}$ schreiben. Hausmannit nähert sich in gewissen Winkeln seiner Krystalle mehr dem Anatas, Braunit dagegen mehr dem Cassiterit, Rutil und Zirkon. Der Pyrolusit ist orthorhombisch und nahezu isomorph mit dem Brookit. In tetragonaler Gestalt ist $\ddot{Mn}$ unbekannt, ausser in Verbindung mit $\dot{Mn}_2$ im Hausmannit. Das Manganoxydul $\dot{Mn}$ ist isometrisch wie $\dot{Mg}$ (Deville).

Unter den künstlichen Verbindungen bestätigen folgende tetragonale den oben aufgestellten Grundsatz:

$KF + HF$ — $\dot{Be}\dddot{S} + 4\dot{H}$ — $\dot{Ni}\dddot{S} + 7\dot{H}$ — $\dot{Ni}\dddot{S} + 6\dot{H}$ — $\dot{Ni}\dddot{Se} + 7\dot{H}$ — $\dot{Zn}\dddot{Se} + 7\dot{H}$ — $(\dot{K}\dot{H}_2)\dddot{\ddot{P}}$ — $(\dot{N}H_4 . \dot{H}_2)\dddot{\ddot{P}}$ — $(\dot{K}\dot{H}_2)\dddot{\ddot{A}}s$ — $(\dot{N}H_4 . \dot{H}_2)\dddot{\ddot{A}}s$ — $\dot{Ca}\ddot{C} + 2\dot{H}$ — $(\dot{N}H_4\dot{H})\dddot{B} + 3\dot{H}$ — $\dot{Na}\dddot{\ddot{J}}$ — $KCl + CuCl + 2\dot{H}$ — $NH_4Cl + CuCl + 2\dot{H}$ — $\dot{Ag}\dddot{S} + 2NH_3$ — $\dot{Ag}\dddot{Cr} + 2NH_3$ — $2(\dot{K}C_4H_3O_3) + \dot{Cu}\bar{A} + 12\dot{H}$ — $\dot{Ca}\bar{A} + \dot{Cu}\bar{A} + 8\dot{H}$ — $\dot{K}\bar{A} + 2\dddot{U}\bar{A} + 2\dot{H}$ — $\dot{Ag}\bar{A} + 2\dddot{U}\bar{A} + 2\dot{H}$ — $({}^1/_3\dot{Ca} + {}^2/_3\dot{H})_3C_4H_2O_5 + \dddot{Sb}C_4H_2O_5 + 7\dot{H}$.

Das Princip des Polymerismus ist anzuwenden auf Hg_2Cl, welches nach den neueren Anschauungen, wonach $Hg_2 = Hg$, gewöhnlich Hg_2Cl_2 oder wahrscheinlicher Hg_4Cl_4 geschrieben wird.

Einige Zusammensetzungsbestandtheile mögen nur zufällig oder untergeordnet sein zu dem herrschenden Theil,

welcher die Krystallform bestimmt. Wasser, obwohl wesentlich für die Species, scheint für die Krystallform untergeordnet. Apophyllit, $\dot{R}\ddot{S}i_2\dot{H}_2$, ist tetragonal; zählt man das Wasser zur Basis, so ergiebt sich noch keine Uebereinstimmung mit dem Typus weder der Uni- noch der Bi-Silicate. Nimmt man die Hälfte des Wassers als basisch und schreibt $(\dot{R}\dot{H})_2\ddot{S}i + \dot{H}\ddot{S}i$, so macht man es zum Theilnehmer am herrschenden Bestandtheil, dem Unisilicat, analog den tetragonalen Species Mejonit, Mellilit etc., und dieser Theil beherrscht und bestimmt die Krystallisation, während das Bisilicat $\dot{H}\ddot{S}i$, ein unkrystallisirbares Kolloid, indifferent dabei ist.

2) Hexagonale Species. Ausser den oben angeführten $\ddot{F}e, \ddot{A}l \ddot{C}r$ und den Bisilicaten Beryll, Eudialyt, den Carbonaten $(\dot{C}a\ddot{C})$ und vielen anderen Verbindungen, die hexagonal krystallisiren, giebt es mehrere Substanzen, die ihrer Zusammensetzung nach nicht mit jenen übereinstimmen und doch hexagonal sind. Auf das Zinkoxyd $\dot{Z}n$ kann man das Princip des Polymerismus anwenden und es zu Zn_3O_3 machen. Diese Operation wird unterstützt durch die Beispiele an den Silicaten, wo man gegenseitige Ersetzung von $\ddot{R}$ durch $3\dot{R}$ statuirt.

Ferner hat der hexagonale Graphit (angeblich) ein 3mal so hohes Atomgewicht als der gewöhnliche Kohlenstoff, er ist also C_3. Das Eis ist aus demselben Grunde $= H_3O_3$. Zinkblende kommt isometrisch ZnS und hexagonal Zn_3S_3 vor. Aehnliches gilt für das hexagonale Fe_3S_3 (Troilit, Pyrrhotin), Ni_3S_3 (Millerit), Cd_3S_3 (Greenockit), Ni_3As_3 (Kupfernickel), Ni_3Sb_3 (Breithauptit).

3) Isometrisches System. In diesem scheint die Atomzahl der negativen Elemente 1, 2, 3, 4 oder ein Multipel von 3 oder 4 zu sein. Diese Mannigfaltigkeit stimmt mit der zwiespältigen Natur des Würfels überein, welcher einerseits ein gleichaxiges quadratisches Prisma, andererseits durch eine verticale Diagonale ein Rhomboëder von 90° darstellt. Daher findet man isometrische Gestalten unter den Protoxyden, Protochloriden u. s. w., unter den Bioxyden, Unisilicaten und vielen anderen Verbindungen.

Aus dem aufgestellten Grundsatz, wenn und soweit er

durch Thatsachen unterstützt wird, ergeben sich nun folgende chemische und krystallographische Folgerungen:

Die Elemente können in isometrischen und hexagonalen Zuständen, so z. B. Zn und Zn_3; so Pd, As, Sb und Pd_3, As_3, Sb_3 u. s. w. vorkommen. — Das Kupferoxyd $\dot{Cu}$ oder $\text{Ꞓu}O_2$ kommt isometrisch und orthorhombisch vor und die Aehnlichkeit mit der Brookit-Form lässt schliessen, dass seine Formel $\text{Ꞓu}O_2$ sei, während die isometrische Form die Formel $\dot{Cu}$ zulässt. Theoretisch könnte daher das Element Kupfer in 2 polymeren Zuständen existiren.

Wenn man mit Laurent die verschiedenen Oxydationsstufen eines Radicals derartig reducirt, dass sie alle nur 1 At. Sauerstoff enthalten, so erhält man in den höheren Bruchtheile von 1 At. Radical, verbunden mit 1 At. O, und diese Bruchtheile kann man als besondere Zustände des Elements ansehen, umgekehrt wie oben Multipla des einfachen Atoms als besondere Zustände des Elementes betrachtet wurden. Kommt z. B. das Sesquioxyd $\ddot{R}$ isometrisch vor und hexagonal, so trägt es im ersteren Fall die Formel $Fe_{2/3}O$, im letzteren $\ddot{Fe}$. Ist das Zinnoxyd isometrisch und tetragonal, so bekommt ersteres die Formel $Sn_{1/2}O$, letzteres SnO_2. Es würde also ein Metall in den verschiedenen Zuständen R, $R_{1/2}$, $R_{2/3}$ denselben isomorphen Werth haben, ebenso 2R, $2R_{1/2}$, $2R_{2/3}$ und 3R, $3R_{1/2}$, etc. Demnach würden RO, $R_{1/2}O$, $R_{2/3}O$ isometrisch, 2(RO), $2(R_{2/3}O)$, $2(R_{1/2}O)$ tetragonal und 3(RO), $3(R_{1/2}O)$ und $3(R_{2/3}O)$ hexagonal krystallisiren. Also muss der hexagonale Quarz die Formel $3(Si_{1/2}O)$ oder $6(Si_{1/2}O)$ besitzen, nicht $2(Si_{1/2}O) = SiO_2$. Wenn letztere Kieselerde einmal sich finden sollte, so müsste sie die Form der Titansäure haben. Die unkrystallisirte Kieselerde ist vielleicht $Si_{1/2}O$. Ob das isometrische Silicium $Si_{1/2}$ sei, ist unbestimmbar. Der Diamant scheint C_4 zu sein, wie aus seiner Dichte und dem Product des Atomgewichts mit der specifischen Wärme hervorgeht. — Anatas ist wahrscheinlich TiO_2 und Rutil Ti_2O_4, während Brookit dazwischen liegt $^3/_2(TiO_2)$.

Für die Krystallbetrachtung ergiebt sich also, dass tetragonale Symmetrie von der quadratischen Symmetrie der Zusammensetzung, d. h. von dem Auftreten von 4 Atomen des

negativen Elements der Verbindung abhängt, und die hexagonale Symmetrie in ähnlicher Weise von dem Auftreten von Triaden oder Hexaden derselben Elemente.

Aber wenn auch die tetragonale und hexagonale Form von den Zahlen 4 und 3 abhängen, so erheischt doch nicht die Anwesenheit dieser Zahlen nothwendig das Auftreten jener Krystallgestalten. Dafür giebt es genug Beispiele, eines davon ist die isomorphe Titansäure.

In welcher Weise die speciellere Anordnung der Atome stattgefunden, um die charakteristischen Dimensionen des Krystalls hervorzubringen, bleibt weiterer Aufklärung vorbehalten; aber eine viertheilige Symmetrie muss in der Constitution des Moleküls eines tetragonalen und eine sechstheilige in dem eines hexagonalen Krystalls vorhanden sein.

Was die Formeln der Silicate anlangt, welche begreiflicher Weise am schwierigsten allseitige Beistimmung erzielen, so sucht sie der Vf. auf Grund der oben auseinandergesetzten Principien in folgender Art möglichst einfach und übersichtlich zu machen. Die verschiedenen Zustände *) des Radicals R in den Oxyden $\dot{R}$, $\ddot{\not{R}}$, $\ddot{R}$, $\dddot{R}$ und $\overset{\cdot\,\cdot\,\cdot}{\ddot{R}}$ und den entsprechenden Sulfureten, Chloriden etc. unterscheidet er durch vorgesetzte griechische Buchstaben, so dass $\alpha R = R$, $\beta R = R_{2/3}$, $\gamma R = R_{1/2}$, $\delta R = R_{1/3}$, $\varepsilon R = R_{1/5}$. Der grösste Theil aller Silicate zerfällt in Uni- und Bi-Silicate, deren Bedeutung schon oben erklärt ist.

Die Unisilicate haben, nach alter Weise ausgedrückt, die allgemeine Formel $\dot{R}_2\ddot{Si}$, wenn nur Protoxyde darin sind, dagegen $(\dot{R}_3\ddot{\not{R}})_2\ddot{Si}_3$, wenn auch ein Sesquioxyd vorhanden ist, wobei $\dot{R}_3$ und $\ddot{\not{R}}$ sich gegenseitig in verschiedenen Proportionen ersetzen. Die Bisilicate haben die Formeln $\dot{R}\ddot{Si}$ und $(\ddot{\not{R}}\dot{R}_8)\ddot{Si}_8$.

Nach dem neuen System formuliren sich diese Verbindungen so:

die gewöhnlichen Unisilicate $\left.\begin{matrix} Si \\ R_2 \end{matrix}\right\} O_4$, $\left.\begin{matrix} Si \\ (R,\beta R)_2 \end{matrix}\right\} O_4$,

die gewöhnlichen Bisilicate $\left.\begin{matrix} SiO \\ R \end{matrix}\right\} O_2$, $\left.\begin{matrix} SiO \\ (R,\beta R) \end{matrix}\right\} O_2$.

*) Wir übersetzen so das Wort *states*, dessen sich der Vf. bedient. D. Red.

Demnach haben die Silicate jeder Abtheilung, mögen in ihnen Sesquioxyde oder Protoxyde oder beide enthalten sein, wesentlich dieselben Formeln und die anderen Oxydationsgrade lassen sich auch leicht einführen. Es ergeben sich demnach die beiden Ausdrücke:

$$\text{Unisilicate} \quad \left.\begin{matrix} Si \\ (R_2,R,\beta R,\gamma R,\delta R)_2 \end{matrix}\right\} O_4,$$

$$\text{Bisilicate} \quad \left.\begin{matrix} SiO \\ (R_2,R,\beta R,\gamma R,\delta R) \end{matrix}\right\} O_2.$$

in denen durch gebrochene Coëfficienten das Atomenverhältniss zwischen R, βR u. s. w. leicht angedeutet werden kann.

Unter den vom Vf. in einer Tabelle zusammengestellten Beispielen mögen folgende ausgewählt sein.

Unisilicate.

A. Wasserfreie.

Forsterit	SiO_4R_2	SiO_4Mg_2
Fayalit	„	SiO_4Fe_2
Tephroit	„	SiO_4Mn_2
Chrysolith	„	$SiO_4(Mg,Fe)_2$
Phenakit	„	SiO_4Be_2
Granat	$SiO_4(R,\beta R)_2$	$SiO_4(^1/_2R + {}^1/_2\beta R)_2$
Epidot	„	$SiO_4(^1/_3R + {}^2/_3\beta R)_2$
Mellilit	„	$SiO_4(^2/_3R + {}^1/_3\beta R)_2$
Jdokras	„	$SiO_4(^3/_5R + {}^2/_5\beta R)_2$
Zirkon	$SiO_4\gamma R_2$	$SiO_4\gamma Zr_2$
Biotit	$SiO_4(R_2,R,\beta R)_2$	$SiO_4(^1/_2K_2,R) + {}^1/_2\beta R)_2$
Axinit	$SiO_4(R,\beta R,\delta R_2)_2$	$SiO_4(^2/_7R + {}^4/_7\beta R + {}^1/_7\delta R_2)_2$.

B. Wasserhaltige.

Calamin	$SiO_4R_2 + n\,aq.$	$SiO_4Zn_2 + {}^3/_2\,aq.$
Cerit	„	$SiO_4(Ce,La,Di)_2 + aq.$
Serpentin	$SiO_4(H_2R)_2 + n\,aq$	$SiO_4(^1/_4H_2 + {}^3/_4Mg)_2 + aq.$

C. Mit anderen acressorischen Bestandtheilen.

Helvin	$SiO_4R_2 +$	$SiO_4(^1/_2(Mn,Fe) + {}^1/_2Be)_2 + {}^1/_3MnS$
Danalit	„	$SiO_4(^1/_2MnFeZn) + {}^1/_2Be)_2 + {}^1/_3ZnS$
Sodalith	$SiO_4(R_2,\beta R)_2 +$	$SiO_4(^1/_4Na_2 + {}^3/_4\beta Al)_2 + {}^1/_3NaCl.$

Bisilicate.

Wollastonit	$SiO\,.\,O_2R$	$SiO\,.\,O_2\,.\,Ca$
Pyrogen	„	$SiO\,.\,O_2\,.\,(Ca,Mg,Fe,Mn)$
Babingtonit	$SiO\,.\,O_2\,.\,(R,\beta R)$	$SiO\,.\,O_2\,.\,(^3/_4(Fe,Mn) + {}^1/_4\beta Fe)$
Spodumen	$SiO\,.\,O_2\,.\,(R_2\beta R)$	$SiO\,.\,O_2\,.\,((Li_2Na_2) + {}^4/_5\beta Al).$

Subsilicate.

Chondrodit	$R_8 . (O,F)_{14} . Si_3$	$Mg_8 . (O,F)_{14} . Si_3$
Turmalin	$(R_2,R,\beta R,\delta R_2)_8 . (O,F)_{14}Si_3$	$(R_2,R,\beta Al,\delta B_2)_8 . (O,F)_{14}Si_3$
Andalusit	$\beta R_3 . O_5 . Si$	$\beta Al_3 . O_5 . Si$
Sphen	$(R,\gamma R)_3 . O_5 . Si$	$(^1/_3Ca + ^2/_3\gamma Ti)_3 . O_5 . Si.$

[Die auffälligen Coëfficienten $_2$ in manchen Formeln, z. B. in der des Sodaliths R_2 und speciell $^1/_4Na_2$, im Turmalin $(R_2,R\ldots)_8$ bedeuten diejenigen Elemente, die nach den neuern Annahmen doppelt so hohes Atomgewicht haben, z. B. K, Na etc. Der Vf. hat sie im Text durch kleinere Capitälchen markirt, was wir unterlassen haben. D. Red.]

Die hypothetische Annahme von Eisen und Alumin in dem β Zustand, des Titans im γ Zustand u. s. w. gehört nothwendig zum neuen System.

Zwei Arten der Silicate — die Feldspathe und Zeolithe — hat der Vf. noch nicht unterzubringen gewusst, denn da Albit und Orthoklas ein Trisilicat sind und dieses nicht in sein System passt, so enthält er sich jeder Classification derselben. Auch mit Tschermak's Vorschlag, der Unificirung der Feldspathformel, kann er sich nicht einverstanden erklären, denn man müsste in den Formeln, wo die vicariirenden Bestandtheile unter einander stehen,

$$\text{Albit} \quad Na_2Al_2Si_2Si_4O_{16},$$
$$\text{Anorthit} \quad Ca_2Al_2Al_2Si_4O_{16}.$$

die unstatthafte Annahme machen, dass 1 At. einer Tetrade (Si) 1 At. einer Pseudotriade (Al) und 1 At. einer Monade (Na) 1 At. einer Dyade (Ca) verträte.

Die nachstehende Tabelle, in welcher der Vf. die Classification der Elemente giebt, setzt die Kenntniss der Valenz der Atome nach neuerer Systematik voraus.

Erste Reihe.	Zweite Reihe.	Dritte Reihe.
A. *Perissaden* (Monaden).	A. *Perissaden.*	A. *Perissaden.*
Kalium, Natrium, Cäsium, Rubidium, Lithium, Thallium, Wasserstoff, Silber, Gold.	Stickstoff, Phosphor, Arsen, Antimon, Wismuth, Columbium, Tantal, Bor.	Chlor, Brom, Jod.

Erste Reihe.	Zweite Reihe.	Dritte Reihe.
B. *Artiaden.*	B. *Artiaden.*	B. *Artiaden.*
1) Eisen-Alumin-Gruppe.	1) Schwefel-Gruppe.	
a) Platin etc., Kupfer, Blei etc., Eisen, Kobalt, Zink, Cadmium, Nickel, Mangan, Chrom, Wolfram etc., Cer, Yttrium etc., Magnesium, Calcium, Strontium, Baryum, H_2, K_2, Na_2 etc.		a) Fluor.
b) Alumin (βAl), βFe, βMn, βCr etc.	Schwefel δS, Selen, Tellur, Molybdän, δFe, δCr, δMn, δV, δW, δAs_2, δB_2.	b) Sauerstoff.
2) Zinn-Gruppe.	2) Kohlenstoff-Silicium-Gruppe.	
Zinn, Titan, Zirkon, Thorium, γH, γFe, γMn, γCo, γPb, γCu etc.	Kohlenstoff, Silicium, γS, γSe, γTe etc.	

Die Perissaden sind diejenigen Elemente, deren Verbindungsverhältnisse in den ungeraden Zahlen 1 : 1, 1 : 3, 2 : 3 etc., die Artiaden solche, deren Verhältnisse in den geraden Zahlen 2 : 2, 2 : 4, 4 : 6 etc. liegen. Für die weitere Ausführung müssen wir auf das Original verweisen.

XLI.

Beiträge zur analytischen Chemie.

Von

W. Gibbs.

(Sillim. Amer. Journ. [2] 44, No. 131, p. 207.)

(Im Auszug.)

1) Allgemeinere Anwendung der voluminometrischen Methode.

Die Andeutung H. Rose's zur Bestimmung der Salpetersäure mittelst Titrirens, im Fall dass eines ihrer Salze eine durch Schwefelwasserstoff fällbare Base enthält, ist vom Vf.

näher experimentell geprüft und das Verfahren mit einer Modification auch auf andere Säuren, wenigstens auf die Schwefelsäure und Salzsäure, ausgedehnt.

Die Resultate mit salpetersauren Salzen waren selbst bei ziemlich starker Verdünnung unbefriedigend, weil die Fällung mit Schwefelwasserstoff behufs der Entfernung des überschüssigen Gases in der Kochhitze geschehen muss und hierbei entweder Verflüchtigung von Salpetersäure oder Einwirkung der letzteren auf Schwefelwasserstoff statt fand. Dagegen gelangte der Vf. zu genauer Bestimmung (wie die Analyse des Blei- und Wismuthnitrats auswiesen), wenn zu der Lösung des (natürlich von überschüssig beigemengter Säure freien) Nitrats eine hinreichende Menge eines neutralen Salzes einer organischen Säure hinzugefügt und dann heiss mit Schwefelwasserstoff gefällt wurde. Am besten bewährte sich hierzu Seignettesalz. Auf gleiche Weise gab auch die Analyse des Quecksilberchlorids ganz scharfe Zahlen für den Chlorgehalt des Salzes. Dagegen war bei der Bestimmung der Schwefelsäure im Kupfervitriol Zusatz von Seignettesalz nicht nöthig, und die Ermittelung der Schwefelsäure war äusserst scharf. In solchen Fällen ist die Anwesenheit von Alkalien und alkalischen Erden auf die Bestimmung der Säure ganz ohne Einfluss, aber höchst beeinträchtigend wirken die Salze des Eisenoxyds und der Thonerde, weil diese mit den als Erkennungsmittel für die beendete Reaction hinzugesetzten Farbstofflösungen (Blauholz etc.) derartige Färbungen hervorbringen, dass sie von denen durch das Alkali erzeugten nicht mehr zu unterscheiden sind. Vielleicht sind andere Farbstoffe, als die jetzt gewöhnlich üblichen, z. B. Cyanin und Rosocyanin nicht so empfindlich gegen Eisenoxyd- und Thonerdesalze?

2) Fällung des Kupfers durch unterphosphorige Säure.

Auf die von Würtz beobachtete Entstehung des Kupferwasserstoffs (dies. Journ. 32, 500), der bei 100° in Kupfer und Wasserstoff zerfällt, gründet der Vf. die quantitative Ermittelung des Kupfergehalts unter gewissen Bedingungen. Diese sind folgende: das Kupferoxyd muss an Schwefelsäure ge-

bunden sein, Salpetersäure verhindert die vollständige Fällung, Anwesenheit von Salzsäure oder Chloride verhindert sie überhaupt, im letzteren Fall entsteht Kupferchlorür, welches gelöst bleibt. Die Lösung des schwefelsauren Kupferoxyds muss ferner etwas sauer und nicht zu verdünnt sein, nicht über 10 Vol. Wasser auf 1 Vol. gesättigter Lösung. Um die zu heftige Wasserstoffentwickelung zu vermeiden und den Niederschlag schwammig cohärent zu erhalten, darf man nicht bis zum Kochen, sondern nur auf 80—90° C. einige Minuten lang erhitzen. Die Anwesenheit von Eisenoxydsulfat ist unschädlich, ebenso die des Mangans, Nickels und Zinks, dagegen fällt bei Anwesenheit von arseniger Säure oder Antimonoxyd das Gewicht des Kupfers schwerer aus und auch Zusatz von Seignettesalz verhindert nicht die gleichzeitige Ausscheidung von Arsen, dasselbe gilt für Arsensäure.

Ganz anwendbar findet der Vf. die Methode der Ausfällung des Kupfers durch unterphosphorigsaure Magnesia für die Probirung der Kupfererze. Zu diesem Zweck werden die fein pulverisirten Erze (Sulfurete des Eisens und Kupfers) zuerst geröstet, dann mit dem 4fachen Gewicht eines Gemenges von gleichen Aequivalenten Kalibisulfat und Salpeter zur schwachen Rothgluth erhitzt, hierauf mit so viel concentrirter Schwefelsäure vermischt, bis alles zu klarer Masse schmilzt und schliesslich nach Vorschrift mit dem Hypophosphit behandelt.

3) Fällung von Kupfer und Nickel durch kohlensaure Alkalien.

Die Angabe H. Rose's, dass Kupferoxydsalze durch kohlensaure Alkalien weniger vollständig als durch kaustische gefällt werden, trifft nicht unter allen Umständen zu. Man kann vielmehr das Kupfer als Nitrat, Sulfat und Chlorid völlig ausfällen, wenn man nur in gehörig verdünnter Lösung lange genug kocht. Die Lösung darf nicht mehr als circa 1 Grm. Metall in 1 Liter enthalten und das Kali- oder Natron-Carbonat nur in geringem Ueberschuss zugefügt werden, dann fällt nach $^1/_2$stündigem Kochen das anfangs grüne, dann schwarzbraune Präcipitat sehr feinkörnig und ist frei von

Alkali und leicht auszuwaschen. Grosser Ueberschuss von Alkali verhindert die Fällung.

Nickeloxydul lässt sich auf gleiche Weise ebenfalls gut bestimmen, wie auch schon Genth erprobt hat. Dagegen fällt Kobaltoxydul sehr schwer und nur nach langem Kochen.

Gelegentlich protestirt der Vf. dagegen, dass ihm eine Methode für Trennung des Kobalts vom Nickel durch Bleisuperoxyd als Urheber zugeschrieben werde.

Die Abscheidung des Kobalts und Nickels aus ihren neutralen Sulfaten, Nitraten oder Chloriden mittelst Ueberschuss von Oxalsäure und Alkohol gelingt zwar vollständig, ist aber selten praktisch anwendbar und misslingt ganz bei Anwesenheit von Alkalisalzen. Dasselbe gilt für die gleiche Abscheidung der Kupfer-, Cadmium-, Zink-, Mangan- und Quecksilbersalze. Ueberdiess ist das Glühen der Oxalate mit so grossem Verlust verbunden, dass es fast besser erscheint, im Niederschlag die Oxalsäure durch übermangansaures Kali zu bestimmen.

4) Anwendung von Sand und Glas zum Filtriren bei quantitativen Analysen.

Das Trocknen von mit dem Filter zu wägenden Niederschlägen führt bei Anwendung von Papierfiltern mancherlei Uebelstände mit sich. Es hat daher E. R. Taylor mit gutem Erfolg Filter von Glas und Sand angewendet, indem er den Trichterhals mit groben Stücken Glas füllte und darauf Lagen von feinerem Glas oder Sand schichtete. Ein solcher Trichter gestattet das Trocknen bei beliebigen Temperaturen unter der Schmelzhitze des Glases. Auch hat er einen Trichter in Form einer Kugelröhre construirt, in welchem es möglich ist, das in der Kugelröhre angesammelte Object nachher in einem beliebigen Gasstrom zu erhitzen.

5) Bestimmung des Mangans als Pyrophosphat.

Das von Otto beschriebene Salz der dreibasigen Phosphorsäure $(\dot{M}n_2\dot{N}H_4)\dddot{\bar{P}} + 2\dot{H}$ findet der Vf. ganz geeignet zur quantitativen Bestimmung des Mangans, denn es ist so gut wie unlöslich in siedendem Wasser, Ammoniak und Ammo-

niaksalzen, und lässt sich wegen seiner krystallinischen Structur leicht auswaschen und ist an der Luft beständig. Um es jedoch von diesen vortheilhaften Eigenschaften zu erhalten, ist das Innehalten eines bestimmten Verfahrens nothwendig. Man versetzt nämlich die zu fällende Manganoxydullösung mit einem reichlichen Ueberschuss des gewöhnlichen phosphorsauren Natrons, wodurch das fragliche Mangansalz als weisser gallertartiger Niederschlag gefällt wird. Diesen löst man wieder in kochender Salzsäure und setzt Ueberschuss von Ammoniak zu. Der nun fallende Niederschlag wird 10 bis 15 Minuten gekocht, wobei er krystallinisch wird, und 1 Stunde lang nahe dem Siedepunkt erhalten. Dann können die perlglänzenden talkähnlichen Blättchen aufs Filter gebracht werden. Sie bleiben beim Auswaschen in der Regel weiss, höchstens erscheinen sie schwach röthlich. Wenn sie aber dunkler roth werden, so ist nicht alles Mangan in das Ammoniakdoppelsalz verwandelt und dann muss man von neuem in Salzsäure auflösen, nochmals phosphorsaures Natron hinzufügen und mit Ammoniak wieder kochend fällen.

Nach vollendetem Auswaschen trocknet und glüht man den Niederschlag und berechnet aus dem Pyrophosphat $\dot{\mathrm{Mn}}_2\ddot{\mathrm{P}}$ den Mangangehalt.

Ganz analoge Niederschläge geben auch die Salze des Zinks, Nickels, Kobalts und Eisens; alle aber sind mehr oder weniger in Ammoniak und Ammoniaksalzen löslich und darum für analytische Bestimmung unbrauchbar.

XLII.

Studien über das Kieselfluorkalium.

Von

F. Stolba.

Das Kieselfluorkalium ist seinen meisten physikalischen und chemischen Verhältnissen nach noch sehr wenig erforscht; ich lasse hier meinen früheren Mittheilungen (dies. Journ. 89, 90 u. ff.) einige weitere folgen.

I. Ueber das frischgefällte (gelatinöse) Kieselfluorkalium.

Wassergehalt der Kieselfluorkalium-Gelatine. Das frischgefällte Kieselfluorkalium hält, mag die Fällung in der Kälte oder bei Siedhitze vorgenommen worden sein, auch nach dem vollständigen Abtropfen viel Flüssigkeit zurück. Um die Menge des von dieser gelatinösen Masse zurückgehaltenen Wassers bestimmen zu können, fällte ich grössere Quantitäten Salpeterlösung mit der entsprechenden Menge reiner Kieselfluss-Säure von gleicher Temperatur und wusch den entstandenen Niederschlag in hohen Cylindergläsern durch Decantation mittelst kalten Wassers vollständig aus. Derselbe wurde schliesslich auf in Glastrichtern eingesetzten Filtern gesammelt und hier 24 Stunden sich selbst überlassen, wobei der Trichter mit einem feucht erhaltenen Papiere bedeckt blieb. Alsdann wurden dem Trichterinhalte Proben theils von oben theils vom Boden zur Analyse entnommen. Zum Behufe der Wasserbestimmung wurden gewogene Mengen bei 100° C. bis zum constanten Gewicht getrocknet, wobei sich das Wasser als Gewichtsverlust ergiebt; oder was viel rascher ausführbar ist, es wurde darin das trockene Kieselfluorkalium acidimetrisch durch Titriren mit Normalnatronlauge ermittelt.

So lieferten z. B. 4,43 Grm. Gelatine kalt gefällt und von oben

1,589 Grm. Kieselfluorkalium,
2,841 „ Wasser.

Der Wassergehalt beträgt demnach 64,1 p.C. oder fast $^2/_3$ des Gewichts der Kieselfluorkalium-Gelatine.

Eine Probe vom Boden ergab 65,2 p.C.

Zahlreiche andere Proben anderer Bereitung, wobei jedoch nur der Zeitpunkt abgewartet wurde, wo während einer Stunde kein weiteres Abtropfen stattfand, ergaben ähnliche Zahlen, z. B. obere Schicht 63,6; mittlere 64,3; unterste 65,5 p.C. Wasser.

Die heissgefällte Kieselfluorkalium-Gelatine bindet bedeutend weniger Wasser, z. B. im Mittel mehrerer nahe stimmender Versuche:

oberste Schicht	45,7	p.C. Wasser
mittlere „	46,0	„ „
unterste „	46,4	„ „

Zu Folge dieses bedeutenden Rückhaltes an Flüssigkeit sind grössere Quantitäten Kieselfluorkalium schwierig auszusüssen und noch schwieriger auszutrocknen.

Die Kieselfluorkalium-Gelatine unter dem Mikroskop.

Berzelius giebt an, das frischgefällte Kieselfluorkalium sei amorph und empfiehlt die mikroskopische Untersuchung zur Unterscheidung der entsprechenden Kalium- und Natrium-Verbindung von einander, da die letztere krystallisirt erscheint. In der That scheint die Kieselfluorkalium-Gelatine bei der mikroskopischen Betrachtung amorph zu sein, da sie schwer wahrnehmbar ist. Allein man erkennt sogleich die wahre Beschaffenheit, wenn man entweder zu der Flüssigkeit, worin es suspendirt ist, oder auch zu dem feuchten Niederschlage selbst, etwas starken Weingeist zufügt. Man sieht jetzt sogleich, dass das Kieselfluorkalium aus einem Aggregat sehr kleiner Würfelchen besteht, die bei Gegenwart von Wasser nicht leicht unterschieden werden können.

Selbst aus der wässerigen Lösung durch Weingeist gefällt, erscheint es so krystallisirt. Ebenso deutlich sieht man dieses, wenn man etwas von dem Niederschlage bei gewöhnlicher Temperatur im Exsiccator eintrocknen lässt, und dann für sich oder mit Petroleum befeuchtet mikroskopisch betrachtet.

II. Löslichkeit in Salzlösungen.

Die Löslichkeit des Kieselfluorkaliums in Salzlösungen bietet manches Interesse. Im Allgemeinen hängt dieselbe von der Natur des Salzes, der Concentration der Lösung und der Temperatur ab. Besonders beachtenswerth ist das Verhalten gegen die Lösungen der Kalisalze. In solchen ist es nach den vorliegenden Versuchen bei einer gewissen Concentration schwerer löslich als in Wasser bis fast unlöslich, und steigt die Schwerlöslichkeit mit der Concentration der Lösung und fällt mit der Temperaturzunahme. Von solchen Lösungen

kann angenommen werden, dass sie das Kieselfluorkalium als solches aufgelöst enthalten. In Salzlösungen, die ein anderes Metall zur Grundlage haben, ist es hingegen meist leichter löslich als im Wasser, z. B. in den Lösungen der Ammonsalze, und ist hier anzunehmen, dass eine chemische Zersetzung des aufgenommenen Theils stattgefunden hatte.

Ehe einige einschlägige Resultate zur Begründung des hier Gesagten vorgeführt werden, ist es erforderlich, anzugeben, auf welche Weise die Löslichkeit des Kieselfluorkaliums in den betreffenden Salzlösungen ermittelt wurde.

Dieselbe kann am einfachsten bei den neutral reagirenden Kalisalzen bestimmt werden. Man lässt zu diesem Behufe die vorliegende Salzlösung auf eine genügende Menge Kieselfluorkalium unter öfterem Schütteln durch längere Zeit bei constanter Temperatur einwirken, oder man kocht die Salzlösung mit demselben, lässt dieselbe erkalten, wobei man unter öfterem Schütteln bei constanter Temperatur längere Zeit einwirken lässt und verwendet Proben des Filtrats zu den Bestimmungen.

In einem besonderen Theile ermittelt man auf dem Wege der Analyse den Salzgehalt der Lösung, und an einer anderen ansehnlichen Menge des Filtrats das gelöste Kieselfluorkalium durch vorsichtiges Titriren mittelst Normallauge oder bei recht genauen Bestimmungen mittelst titrirten Kalkwassers *).

Diese Methode ist natürlich nur für neutral reagirende Kalisalzlösungen anwendbar.

Zur Erlangung genauer Resultate sind namentlich bei concentrirteren Lösungen möglichst grosse Quantitäten zu diesen Bestimmungen zu verwenden und ist auch die Menge des gelösten Kieselfluorkaliums möglichst genau zu bestimmen, wie sich leicht ergiebt.

Folgende Zahlenangaben bezüglich des schwefelsauren Kali, Salpeters und Chlorkaliums mögen hier Platz finden.

---

*) Zu vergleichen: Ueber das Kieselfluorrubidium von Franz Stolba. Dies. Journ. **100**, 65.

1 *Theil Kieselfluorkalium verlangt zur Lösung:*

Schwefelsaures Kali	von	9,92 p.C.	Temperatur	17° C.	24066 Theile
in Lösung	„	9,92 „	„	18° C.	23043 „
	„	5,0 „	„	17° C.	19530 „
	„	6,0 „	„	18° C.	17858 „
	„	1,0 „	„	17° C.	10721 „
Salpetersaures Kali	von	18,4 p.C.	Temperatur	15° C.	125000 Theile
in Lösung	„	8,7 „	„	15° C.	43478 „
	„	8,8 „	„	100° C.	1735 „
	„	4,3 „	„	15° C.	35714 „
	„	1,0 „	„	15° C.	10203 „
Chlorkalium	von	25 p.C.	Temperatur	17° C.	40070 Theile
in Lösung	„	18,4 „	„	17° C.	38352 „
	„	13,4 „	„	14° C.	41254 „
	„	6,7 „	„	12° C.	24032 „
	„	0,65 „	„	17° C.	1200 „
	„	0,45 „	„	18° C.	1095 „
Wasser	„		„	17,5° C.	833 „

Zu den Löslichkeitsbestimmungen für saure Kalisalze und Salze anderer Metalle (mit Ausnahme der Natronsalze, worauf ich in einer anderen Abhandlung zurückkommen werde), wurden gewogene Mengen reinen und getrockneten Kieselfluorkaliums von 0,5—1,5 Grm. in wohlverschliessbaren Glasflaschen mit gewogenen Quantitäten der betreffenden Salzlösungen von bestimmtem Gehalte (etwa 100—300 C.C.) unter öfterem Schütteln an einem Orte von gleichmässiger Temperatur 24 Stunden oder auch länger behandelt, wobei auch getrachtet wurde, dass immer ein ansehnlicher Theil des angewandten Kieselfluorkaliums ungelöst blieb, wozu eventuell gewogene Mengen Kieselfluorkaliums zugefügt wurden.

Die gesättigte Lösung wird schliesslich von dem ungelösten Bodensatze möglichst vollständig abgegossen und durch trockene Filter filtrirt.

Nach dem vollständigen Abtropfen des Filters wird dieses mit wässeriger gesättigter Kieselfluorkalium-Lösung ausgesüsst, und man bringt auch in die Glasflasche etwa 30 C.C. derselben, schüttelt um und giesst gleich nach dem Absetzen des Niederschlags aufs Filter. Diese ganze Behandlung wird noch etwa zweimal wiederholt.

Sind in dieser Art alle fremden Salze entfernt worden, so bringt man das vollständig abgetropfte Filter in die Flasche, giebt etwa 100 C.C. kochendheisses Wasser zu und etwas Lakmustinctur und bestimmt durch titrirte Lauge die Quantität des ungelöst gebliebenen Kieselfluorkaliums.

Für die übrigens unbedeutende Menge der von diesem Rückstande und dem Filter zurückgehaltenen Lösung wurde auf Grund eigener Versuche eine Correction angebracht.

Aus der Differenz des zur Löslichkeitsbestimmung verwendeten Kieselfluorkaliums und des ungelösten Rückstandes ergiebt sich die Menge der aufgenommenen Verbindung und lässt sich nunmehr die Löslichkeit aus den vorliegenden Daten leicht berechnen.

Man könnte dieser bequemen Methode den Einwurf machen, dass sie Fehlerquellen einschliesse, indem durch das Zusammenkommen der gesättigten wässerigen Kieselfluorkalium-Lösung mit dem in der Flasche und dem Filter zurückgebliebenen Rest der Salzlösung die Möglichkeit eintritt, dass entweder aus der gesättigten wässerigen Lösung Kieselfluorkalium ausgeschieden wird oder dass diese Mischung noch etwas Kieselfluorkalium lösen könne.

Diess ist auch richtig, allein diese Fehlerquellen sind, wie einschlägige Versuche gelehrt haben, gering, wegen des günstigen Verhältnisses der hier in Betracht kommenden Quantitäten und weil bei der Schnelligkeit, mit welcher operirt werden kann, die Einwirkung nur sehr kurze Zeit dauert.

Auf diese Art wurde z. B. beim *Salmiak* folgendes Ergebniss erhalten:

1 *Theil Kieselfluorkalium verlangt zur Lösung:*

Salmiak	in	Lösung	von	26,3	p.C.	Temperatur	17° C.	358 Theile
„	„	„	„	15,0	„	„	15° C.	306 „
„	„	„	„	10,0	„	„	15° C.	339 „
„	„	„	„	5,0	„	„	15° C.	436 „

Der Rückstand wurde deutlich krystallinisch befunden.

III. Löslichkeit in Säuren.

Das Kieselfluorkalium wird von manchen Säuren schon bei gewöhnlicher Temperatur kräftig zersetzt, wie die Bil-

dung von Kieselfluornebeln nachweist, z. B. von der concentrirten Schwefelsäure, selbst wenn dieselben mit dem Drittel ihres Gewichts Wasser verdünnt worden.

Andere Säuren wirken nicht so auffallend, allein sie lösen meist doch leichter als Wasser, wohl unter theilweiser oder gänzlicher Zersetzung des aufgenommenen Antheils. Hierfür spricht auch der Umstand, dass aus solchen Lösungen durch das doppelte Volum hochgrädigen Weingeists nur ein oft kleiner Theil des aufgenommenen Kieselfluorkaliums ausgeschieden wird. Diess ist bei quantitativen Bestimmungen des Kalis durch Fällung mit Kieselfluss-Säure zu beachten, indem es nothwendig erscheint grössere Mengen überschüssiger Säuren, etwa durch Verdampfen, wenn sie flüchtig sind, oder auf eine andere passende Art zu beseitigen.

Wo mit den Säuren keine sichtbaren Zersetzungsproducte entstehen, kann die Löslichkeit nach der vorher beschriebenen Art bestimmt werden.

Auf diese Weise lieferten z. B. Versuche mit Salzsäure folgendes Ergebniss:

1 *Theil Kieselfluorkalium verlangt zur Lösung:*

Salzsäure	von	26,5 p.C.	Temperatur	14° C.	337	Theile
„	„	25,7 „	„	15° C.	307	„
„	„	14,1 „	„	14° C.	340	„
„	„	13,6 „	„	15° C.	303	„
„	„	9,6 „	„	14° C.	327	„
„	„	9,2 „	„	15° C.	313	„
„	„	2,7 „	„	14° C.	376	„
„	„	2,4 „	„	15° C.	319	„
„	„	1,8 „	„	14° C.	409	„

IV. Versuche über die Rückbildung des durch Aetzalkalien zersetzten Kieselfluorkaliums.

Wenn man Kieselfluorkalium durch eine genügende Menge von Kali- oder Natron-Lauge in der Wärme zersetzt, so entstehen bekanntlich die dieser Gleichung entstehenden Producte:

$$KFl,SiFl_2 + 2RO = KFl + 2RFl + SiO_2,$$

wo R Kalium und Natrium bedeuten kann.

Es war mir von Interesse zu erfahren, ob sich die ent-

standenen Producte durch Zusatz von Säuren wie Salzsäure, Schwefelsäure, Essigsäure, dann von Alkohol wieder vollständig zu Kieselfluorkalium umsetzen lassen. Im günstigen Falle hätte dieses Verhalten für die quantitative Bestimmung des Fluors verwerthet werden können.

Die Versuche wurden so angestellt. Unbestimmte Mengen Kieselfluorkalium wurden mit einer genügenden Menge kochendheissen Wassers in einem Becherglase übergossen und unter stetem Rühren mittelst eines Glasstabes so lange Normal-Kalilauge zugefügt, bis die Flüssigkeit eben alkalisch reagirte und so verblieb, wie die zugesetzte Lakmustinctur erkennen liess.

Aus den verbrauchten C.C. der Normallauge ist die vorhandene Menge des Kieselfluorkaliums leicht zu berechnen.

Zu der erhaltenen heissen oder erkalteten Flüssigkeit wurde eine genügende Menge Säure zugesetzt, erforderlichen Falls durch Einstellen in kaltes Wasser abgekühlt und dann das gleiche Volum hochgrädigen Weingeistes zugefügt.

Nach dem vollständigen Absetzen wurde der gebildete Niederschlag mit Weingeist ausgesüsst und mit demselben Normalalkali gemessen; wäre alles Kieselfluorkalium zurückgebildet worden, so hätte dieselbe Menge Normallauge verbraucht werden müssen.

Die angestellten zahlreichen Versuche ergaben dieses.

Schwefelsäure, Essig-, Salz- und Salpetersäure in correspondirenden und genügenden Mengen zugesetzt sind gleich wirksam.

Man erhält bessere Resultate, wenn man der noch heissen Flüssigkeit die Säure zusetzt, als wenn man vorher erkalten lässt, in letzterer Art etwa 80 p.C., in ersterer bis 88 p.C. der ursprünglichen Menge des Kieselfluorkaliums.

Besonders günstig wirkt ein Zusatz neutraler Kalisalze wie von essigsaurem und salpetersaurem Kali und längere (12stündige) Einwirkung. In dieser Art wurden bis 94 p.C. zurückerhalten.

Hierbei ist es jedoch wesentlich die concentrirte Lösung des betreffenden Kalisalzes erst nach dem Zusatze der Säure zuzusetzen, worauf man Weingeist zufügt, denn sonst scheiden

sich Flocken von Kieselerde aus, auf welche die in Freiheit gesetzte schwache Flusssäure nur schwach einwirkt und man erhält besonders ungünstige Resultate, z. B. nur 54 p.C. zurück.

Weitere fortgesetzte Versuche müssen lehren, ob es denn doch nicht möglich sei, eine vollständige Rückbildung zu bewirken.

Diese beruht jedenfalls auf dem Umstande, dass das vorhandene Fluorkalium durch die zugesetzte Säure zersetzt wird, so dass Flusssäure oder Fluorwasserstoff-Fluorkalium oder auch ein Gemenge beider entsteht, Zersetzungsproducte, welche auf die vorhandene Kieselerde einwirken und zur Bildung von Kieselfluorkalium Veranlassung geben.

Das beschriebene Verhalten dürfte bei der Verarbeitung mancher Silicate die Möglichkeit bieten, den grössten Theil der in Säuren gelösten Kieselerde auf eine, für specielle Zwecke erwünschte Art durch Zusatz von Fluorkalium ausscheiden zu können.

Weingeistzusatz würde in diesem Falle bei der Schwerlöslichkeit des Kieselfluorkaliums nicht nothwendig sein.

V. Verhalten beim Erhitzen mit Salmiak.

Mit dem doppelten bis gleichen Gewicht Salmiak erhitzt, wird das Kieselfluorkalium sehr leicht zerlegt, es entsteht Chlorkalium als Rückstand und Kieselfluorammonium, welches nebst dem überschüssigen Salmiak entweicht.

Bezüglich des letzteren muss bemerkt werden, dass zu den Versuchen ein möglichst reines, käufliches sublimirtes Product genommen wurde, welches in einer neuen Achatreibschale zu einem feinen Pulver zerrieben worden war. Die entsprechende Menge dieses Salmiakpulvers wurde mit dem ebenfalls feinzerriebenen genau gewogenem und reinem Kieselfluorkalium mit möglichster Vermeidung jeglichen Verlustes in einem *blanken* tarirten Platintiegel vermengt, der Platintiegel mit seinem Deckel bedeckt und mittelst einer einfachen Spirituslampe erhitzt. Die Temperatur wurde nach Verflüchtigung der Ammonsalze nur bis zum schwachen Glühen des Tiegelbodens gesteigert, um die Verflüchtigung des Chlorkaliums möglichst zu vermeiden.

Das rückständige Chlorkalium ward gewogen und die Ausbeute mit der Theorie verglichen. Setzt man Si = 14; K = 39,12; Fl = 19, so berechnet sich die dem Kieselfluorkalium entsprechende Menge Chlorkalium durch Multiplication mit dem Factor = 0,67726. Die angestellten Versuche ergaben mit *einigen* Salmiakproben genau die der Theorie entsprechende Ausbeute, z. B.:

genommen 0,496 Grm. Kieselfluorkalium und 0,8 Grm. Salmiak,
erhalten 0,3355 „ Chlorkalium,
anstatt 0,3358 „ „ Theorie.

Mit *anderen* Salmiakproben erhielt ich ein Mehrgewicht von einigen Milligrammen, z. B.:

genommen 0,5675 Grm. Kieselfluorkalium und 1 Grm. Salmiak,
erhalten 0,3895 „ Chlorkalium,
anstatt 0,3843 „ „ Theorie; Differenz 0,0052 Grm.

oder:

genommen 1,0575 Grm. Kieselfluorkalium und 1 Grm. Salmiak,
erhalten 0,7195 „ Chlorkalium,
anstatt 0,7162 „ „ Theorie; Differenz 0,0033 Grm.

In diesen Fällen hatte der Rückstand eine *röthliche* Farbe, und *löste* sich in Wasser *nicht völlig klar* auf. Die Untersuchung des Unlöslichen ergab, dass es neben Eisenoxyd Spuren von Kohle und Kieselerde enthielt.

Das Eisenoxyd stammt aus dem Salmiak, in welchem ein Eisengehalt selten fehlt. Dass dieser dem entweichenden Salmiak-Dampfe nicht folgt, dürfte darin begründet sein, dass zunächst Kieselfluoreisen, welches nicht flüchtig ist, entsteht. Dieses zerfällt bei weiterem Erhitzen in Fluoreisen, und dieses schliesslich durch Einwirkung der Flammengase in Eisenoxyd, von dem schon wenige Milligramme hinreichen, das rückständige farblose Chlorkalium deutlich röthlich zu färben.

Auch die vorhandenen Spuren von Kieselerde dürften ein Zersetzungsproduct sein, entstanden durch Einwirkung

der Flammengase auf Kieselfluorammonium. Aus dem hier Angeführten folgt, dass man bei etwaigen quantitativen Bestimmungen des Kieselfluorkaliums als Chlorkalium durch Wägung des Rückstandes, nie eine Untersuchung desselben durch Auflösen in Wasser und Prüfung der Lösung auf ihre Klarheit zu unterlassen habe.

Weiset die erhaltene Lösung das Vorhandensein fremder Stoffe nach, so kann übrigens auf dem Wege der Maassanalyse die Menge des gebildeten Chlorkaliums völlig *genau* ermittelt werden, indem man einige Tropfen chromsauren Kalis als Indicator zufügt und mit Zehntel Silberlösung ausmisst.

In dieser Art lieferten z. B.

0,496 Grm. Kieselfluorkalium,
0,336 „ Chlorkalium, anstatt
0,3358 „ „ Theorie.

Schliesslich muss noch bemerkt werden, dass man beim Erhitzen des Tiegels, denselben einer nur allmählich gesteigerten Temperatur auszusetzen habe, denn erhitzt man sogleich rasch und heftig, so sind kleine Verluste an Chlorkalium kaum zu vermeiden.

Um den Einfluss dieses fehlerhaften Verfahrens kennen zu lernen, wurde eine Quantität von 0,994 Grm. Kieselfluorkalium mit 1,6 Grm. reinen Salmiaks rasch und stark erhitzt; es verblieb im Rückstande 0,670 Grm. reinen im Wasser klar löslichen Chlorkaliums, welches mit Zehntel-Silberlösung gemessen, dieselbe Zahl ergab.

Der Theorie zu Folge sollten 0,6744 Grm. Chlorkalium zurückbleiben, also sind 0,0044 Grm. Chlorkalium mechanisch fortgerissen worden.

VI. Verhalten beim Kochen mit Magnesia.

Wenn ein Gemenge von Kieselfluorkalium, Magnesia und Wasser (dem man einige Tropfen Lakmustinctur zugesetzt hat), erhitzt wird, so findet namentlich beim Kochen eine kräftige Einwirkung statt, deren Erfolg von dem relativen Verhältnisse der auf einander wirkenden Substanzen abhängt.

Dem bekannten Verhalten des stark sauer reagirenden Kieselfluorkaliums gegen die Aetzalkalien gemäss, sollte man

erwarten, dass auch in diesem Falle ein analoger chemischer Process stattfindet, und dass demnach zwischen der Magnesia und dem Kieselfluorkalium die der folgenden Gleichung entsprechende Einwirkung stattfinden wird

$$KFl,SiFl_2 + 2MgO = KFl + 2MgFl + SiO_2.$$

Auch steht zu erwarten, dass bei Anwesenheit von überschüssiger Magnesia das gebildete Fluorkalium auf dieselbe einwirken dürfte, so dass alsdann auch Kali unter den Zersetzungsproducten auftreten würde.

Wendet man bei genügendem Wasserzusatz gewogene Mengen der beiden Verbindungen an, und erhitzt bei Zusatz von etwas Lakmustinctur zum Kochen, so kann man die stattfindende Einwirkung in folgender Art verfolgen.

Bleibt die Reaction auch bei anhaltendem Sieden sauer, so ist Kieselfluorkalium unzersetzt geblieben, und kann die Quantität desselben in dem heissen Filtrate und nach gehörigem Aussüssen des ungelösten Rückstandes mit kochendheissem Wasser, acidimetrisch leicht ermittelt werden.

Ist die Reaction neutral, so enthält die Flüssigkeit Fluorkalium. Alkalische Reaction deutet auf die Anwesenheit von Magnesia oder Kali, deren Menge leicht alkalimetrisch bestimmt werden kann, wenn man nur weiss, welcher von den beiden Körpern zugegen ist. Auch hier wendet man zu diesen Bestimmungen das Filtrat an.

Bezüglich der in Folgendem mitzutheilenden Versuche wäre noch Folgendes anzugeben.

Die Versuche wurden in geräumigen Glaskolben angestellt. Das Kieselfluorkalium stellte ein feines Pulver dar, die Magnesia war durch Glühen von reiner käuflichen Magnesia carbonica bereitet worden und war selbe demnach sehr locker.

Versuch 1. Genommen 0,5 Grm. Kieselfluorkalium,
„ 0,182 Grm. Magnesia,
„ 50 C.C. Wasser.

Das Gemisch zwei Stunden lang unter Ersatz des verdampfenden Wassers gekocht, blieb sauer reagirend, auch nachdem es noch einige Stunden in der Kälte gestanden hatte. Dann wurde zum Kochen erhitzt und das Filtrat mit Normal-

lauge titrirt, die Bestimmung ergab, dass noch 6,6 p.C. Kieselfluorkalium unzersetzt geblieben waren, obgleich man vermuthen sollte, dass bei dem angewandten Verhältnisse von 1 Aeq. Kieselfluorkalium zu 2 Aeq. Magnesia eine vollständige Zersetzung stattfinden könnte.

Man muss daraus schliessen, dass entweder ein Theil Magnesia von den gebildeten unlöslichen Producten mechanisch eingehüllt werde oder auch in chemische Verbindung trete.

Versuch 2. Genommen 0,5 Grm. Kieselfluorkalium, Verhältniss 1 : 3 Aeq.
„ 0,372 Grm. Magnesia,
„ 50 C.C. Wasser.

Das Gemisch zum Kochen erhitzt, reagirte schon in 3 Minuten bleibend alkalisch, das Filtrat enthielt 2,8 p.C. Kali, nachdem noch 10 Minuten lang gekocht worden war.

Versuch 3. Alles wie bei No. 2; nur wurde das Kochen 2 Stunden lang unterhalten, das Filtrat enthielt 6,4 p.C. Kali.

Versuch 4. Genommen 0,5 Grm. Kieselfluorkalium,
„ 0,363 Grm. Magnesia,
„ 50 C.C. Wasser.
Verhältniss 1 : 4 Aeq.

Das Gemisch 10 Minuten lang gekocht, ergab im Filtrate 3,7 p.C. Kali.

Versuch 5. Genommen 0,5 Grm. Kieselfluorkalium,
„ 1,090 Grm. Magnesia,
„ 100 C.C. Wasser.
Verhältniss 1 : 12 Aeq.

Das Gemisch $1^1/_2$ Stunden lang gekocht, enthielt im Filtrate 9,1 p.C. Kali.

VII. Verhalten beim Kochen mit kohlensaurer Kalkerde.

Wird ein Gemenge von Kieselfluorkalium und kohlensaurer Kalkerde mit einer hinreichenden Menge Wassers zum Kochen erhitzt, so weiset schon die lebhafte Entwickelung von Kohlensäure auf die kräftige Einwirkung der Stoffe auf einander hin.

Diese entspricht der Gleichung:

$$KFl,SiFl_2 + 2(CaO,CO_2) = KFl + 2CaFl + SiO_2 + 2CO_2.$$

Bei Anwesenheit von überschüssiger kohlensaurer Kalkerde findet zwischen dieser und dem entstandenen Fluorkalium eine theilweise Einwirkung statt, in Folge welcher kohlensaures Kali auftritt, welches man alsdann im Filtrate leicht nachweisen und selbst quantitativ bestimmen kann.

Eine vollständige Umwandlung des Fluorkaliums zu kohlensaurem Kali ist desswegen nicht möglich, weil umgekehrt das kohlensaure Kali wieder auf Fluorkalium beim Kochen zersetzend einwirkt, es hängt demnach die Menge desselben von der Verdünnung und dem relativen Verhältnisse der einwirkenden Substanzen ab, und findet endlich ein Gleichgewichtszustand statt.

Der Vorgang bei der Einwirkung kann in der bei der Magnesia beschriebenen Weise verfolgt werden, das Nähere ergiebt sich aus den folgenden Versuchen. Bezüglich des angewandten kohlensauren Kalks ist zu bemerken, dass wo nichts Besonderes angegeben ist, darunter ein künstlich bereitetes reines Product zu verstehen sei; nur in besonderen anzugebenden Fällen wandte ich einen reinen natürlichen kohlensauren Kalk an, und zwar eine Probe von sogenannter Bergmilch von Boskowic in Mähren, wo selbe massenhaft vorkommt.

Versuch 1. Genommen 0,5 Grm. Kieselfluorkalium,
„ 0,5 „ kohlensaure Kalkerde,
„ 50 C.C. Wasser.

Verhältniss der Aequivalente $1 : 2^1/_{10}$.

Wurde 1 Stunde unter Ersatz des verdampfenden Wassers im Sieden erhalten, die Reaction blieb neutral. Ein einziger Tropfen Normalalkali färbte das mit Lakmustinctur versetzte Filtrat blau, also enthielt dasselbe nur Fluorkalium, und reichen demnach gleiche Gewichtstheile der beiden Stoffe eben aus, um eine vollständige Zersetzung zu bewirken.

Bei dem Verhältnisse von 1 : 2 Aequivalenten würde demnach wie bei der Magnesia ein Theil des Kieselfluorkaliums unzersetzt bleiben.

Versuch 2. Genommen 0,5 Grm. Kieselfluorkalium,
„ 1,0 „ kohlensaure Kalkerde,
„ 50 C.C. Wasser.

Zum Kochen erhitzt, reagirte das Gemisch schon in 4 Minuten bleibend alkalisch, es wurde noch 10 Minuten lang gekocht und das Filtrat untersucht, es enthielt 20,9 p.C. kohlensaures Kali (vom Gewichte des Kieselfluorkaliums).

Bei einer vollständigen Umsetzung hätten 62,77 p.C. erhalten werden müssen.

Versuch 3. Alles wie in 2, nur wurde das Kochen $^1/_2$ Stunde lang unterhalten.

Das Filtrat enthielt 26,8 p.C. kohlensaures Kali.

In den beiden letzten Fällen ist das Verhältniss der Aequivalente des genommenen Kieselfluorkaliums und kohlensauren Kalks das von 1 : $4^1/_{10}$.

Versuch 4. Genommen 0,5 Grm. Kieselfluorkalium,
„ 5,0 „ Bergmilch,
„ 100 C.C. Wasser.

Das Gemisch unter Ersatz des verdampfenden Wassers 1 Stunde lang gekocht und nach 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen, das kalt filtrirte Filtrat enthielt 50,5 p.C. kohlensaures Kali. Verhältniss der Aequivalente 1 : 21.

Versuch 5. Alles wie bei Versuch 4, nur wurde bloss 15 Minuten gekocht und heiss filtrirt, das Filtrat enthielt 53,6 p.C. kohlensaures Kali.

Wie diese beiden letzten Versuche ergeben, ist bei diesem Verhältnisse der beiden Materialien ein sehr bedeutender Antheil von kohlensaurem Kali gebildet worden.

XLIII.

Ueber das Kieselfluorcäsium.

Von

Karl Preis,
Chemiker in Prag.

Aufgefordert von dem Assistenten Herrn **Stolba**, der bekanntlich selbst die Kieselfluorverbindungen zum Gegenstande eines langjährigen Studiums erwählt hat, unternahm ich, ein Glied dieser Gruppe, das Kieselfluorcäsium, näher zu

untersuchen und theile die dabei erzielten Resultate in folgendem kurz mit.

Bereitung: Als Ausgangspunkt bei der Bereitung des Präparats diente vollkommen reines, also besonders kalium- und rubidiumfreies Chlorcäsium, welches mittelst Kieselfluorkupfer in die entsprechende Kieselfluorverbindung überführt wurde; schon beim Auswaschen des entstandenen anfangs amorphen, bald aber krystallinisch gewordenen Niederschlags bis zum Verschwinden der Kupferreaction fiel durch auffallende Abnahme desselben die bedeutende Löslichkeit gegenüber derjenigen der Kieselfluorverbindungen der anderen Alkalimetalle auf. — Das so erhaltene Product wurde bei 100° C. getrocknet, benutzt; die Abwesenheit von Wasser wurde durch Erhitzen in einem vollständig ausgetrockneten Glasröhrchen dargethan.

Krystallisation. Mit Weingeist ausgefällt, ist der Niederschlag so feinkrystallinisch, dass selbst das Mikroskop keine *deutlich* ausgebildeten Krystalle nachweisen kann. Aus der siedendheiss gesättigten Lösung erhält man aber glänzende Oktaëder, welche zuweilen mit dem Hexaëder, letzteres aber sehr zurücktretend, combinirt sind; der ganze Typus der Krystalle erinnert ungemein an die Alaunkrystalle mit zwei gegenüberliegenden besonders ausgebildeten Flächen. Lässt man eine Lösung des Salzes freiwillig verdunsten, so treten die Oktaëder zurück und man findet an ihrer Stelle blos Würfel mit abgestumpften Ecken.

Dichte. Die Bestimmung der Dichte geschah mittelst einer gesättigten Salzlösung bei 17° C. und ergab 3,3756 (Wasser von 17° C. = 1). Bemerkenswerth ist hier der Umstand, dass die Dichten des Kieselfluorcäsiums und Kieselfluorrubidiums so wenig differiren, welches Verhältniss wir ebenso bei Vergleichung der betreffenden Kalium- und Natriumverbindungen wahrnehmen.

Löslichkeit. Da mir nur eine relativ geringe Menge des Salzes zu Gebote stand, musste ich mich darauf beschränken, bloss das Löslichkeitsverhältniss bei einer der gewöhnlichen Temperaturen festzustellen. 14,5901 Grm. einer durch Auflösen des Salzes in warmem Wasser und Abkühlen unter

Schütteln erhaltenen gesättigten Lösung bei 17° C. hinterliessen bei vorsichtigem Verdampfen in einer Platinschale 0,0871 Grm. festen Rückstandes. Folglich erfordert 1 Th. Kieselfluorcäsium bei 17° C. 166 Th. Wasser zur Lösung.

Die Löslichkeit in heissem Wasser ist bedeutend grösser, konnte aber aus schon erwähntem Grunde nicht genauer ermittelt werden.

In starkem Weingeist ist die Verbindung unlöslich.

Verhalten gegen Salmiak. Mit Salmiak erhitzt, erfolgt die Umwandlung in Chlorcäsium vollständig.

0,1171 Grm. Kieselfluorcäsium gaben dabei 0,0965 Grm. Chlorcäsium, während der Theorie gemäss 0,0963 Grm. resultiren sollten. Das Resultat stellte sich anfangs noch höher; nachdem aber die schwach geglühte Masse mit Wasser behandelt wurde, zeigte sich ein röthlicher, unlöslicher Rückstand, der in diesem speciellen Falle 0,0012 Grm. wog und erst nach Berücksichtigung dieses Körpers gelangte man zu obiger Zahl.

Der unlösliche Theil rührt, wenigstens in Betracht der färbenden Substanz von dem mit Eisen verunreinigten Salmiak her, obzwar, wie Stolba auch bei der ähnlichen Zersetzung des Kieselfluorkaliums nachgewiesen hat, Kieselerde nebenbei nicht fehlt.

Acidimetrische Bestimmung. Die acidimetrische Bestimmung wurde mit Kalkwasser von einem mittelst Kieselfluornatrium zu stellenden Titer ausgeführt und ergab ganz befriedigende Resultate. Als Beleg hierfür mögen einige Zahlen folgen.

Factor auf Normallösung des angewendeten Kalkwassers = 0,04926.

0,1045 Grm. des Salzes wurden in Wasser gelöst und auf 250 C.C. verdünnt.

Angewendete Menge der Lösung in C.C.	Verbr. Kalkwasser in C.C.	Erhalten	Berechnet
5	0,4	0,00201	0,00209
10	0,82	0,00413	0,00418
15	1,22	0,00615	0,00627
20	1,62	0,00836	0,00817
50	4,05	0,0209	0,0204

Das Aequivalent wurde bei diesen Berechnungen = 85,36 angenommen; die Zersetzung erfolgte gemäss der Gleichung:

$$CsFl . SiFl_2 + 2CaO = CsFl + 2CaFl + SiO_2.$$

Da hiermit die wichtigsten Eigenschaften der Kieselfluorverbindungen der Alkalimetalle ermittelt sind, dürfte es nicht uninteressant sein, zum Schlusse die erhaltenen Resultate in Form einer kleinen tabellarischen Uebersicht zusammenzufassen.

Formel	Krystall-system	Dichte	Dichte der gesättigten Lösung	1 Theil Salz braucht zur Lösung Wasser von + ° C.	siedendes Wasser
$KFl . SiFl_2$	tesseral	2,6655—2,6619	1,0006 bei 17,5°C.	833,1 bei 17,5°	104,8
$NaFl . SiFl_2$	hexagonal	2,7547	1,0068 „ 17,5°C.	153,3 „ 17,5°	40,66
$RbFl . SiFl_2$	tesseral	3,3421—3,3445	1,0013 „ 20°C.	614—625 „ 20°	73,8
$CsFl . SiFl_2$	tesseral	3,3756	1,00598 „ 17°C.	166,5 „ 17°	unbestimmt

Prag, den 6. April 1868.

XLIV.

Ueber eine Vereinfachung des von Herrn W. Wernicke erfundenen Verfahrens der Vergoldung des Glases.

Von

Prof. Boettger.

Das von Herrn Wernicke in Poggendorff's Annalen der Physik **133**, 183 veröffentlichte neue Verfahren der Vergoldung des Glases giebt bei genauer Befolgung der von dem Erfinder vorgeschriebenen Manipulationen die allerbefriedigendsten Resultate, nur dürfte dasselbe für in chemischen Arbeiten weniger Geübte, desgleichen für Physiker, z. B. zur Anfertigung von Sonnengläsern oder von Gläsern zu anderweiten optischen und industriellen Verwendungen immerhin noch etwas zu complicirt sein, da insbesondere die Anfertigung der dabei benöthigten Reductionsflüssigkeit etwas umständlich und nicht Jedermanns Sache sein dürfte. Ich habe mich daher bemüht, dieses interessante Verfahren so zu vereinfachen, dass dasselbe von Jedermann jetzt leicht wird in

Ausführung zu bringen sein, zumal da sämmtliche dazu erforderlichen Ingredienzen als *Handelsartikel* leicht zu beziehen sind. Nach mehrfach angestellten Versuchen ist mir diese Vereinfachung aufs Vollständigste gelungen. Das von mir befolgte Verfahren unterscheidet sich auch noch darin wesentlich von dem des Erfinders, dass man die Vergoldung des Glases bei gewöhnlicher mittlerer Temperatur innerhalb *weniger Minuten*, nämlich nach erfolgtem Mischen der betreffenden Flüssigkeiten, *schon innerhalb* 5 *Minuten*, im schönsten Glanze eintreten sieht.

Die Concentration der Goldsolution habe ich unverändert, wie sie Wernicke angiebt, beibehalten, nämlich 1 Grm. Feingold durch Auflösen in Königswasser in *möglichst säurefreies* Goldchlorid verwandelt und dieses sodann in 120 C.C. destillirten Wassers gelöst. Die Aetznatronflüssigkeit stelle ich dar, indem ich 6 Grm. Aetznatron (Natronhydrat) in 100 C.C. Wasser löse; und endlich die Reductionsflüssigkeit durch Auflösen von 2 Grm. gewöhnlichem Stärkezucker in 24 C.C. destillirten Wassers, 24 C.C. 80procentigem Alkohol und 24 C.C. käuflichen Aldehyds von 0,870 spec. Gew. Gut ist es, diese Reductionsflüssigkeit nur für *einen Tag* in Vorrath zu halten, da sie in ihrer Wirksamkeit bei längerem Aufbewahren etwas einbüsst.

Will man nun ein doppelwandiges oder irgend ein anderes gewöhnliches Hohlglas, eine Glaskugel, ein Cylinderglas u. dergl. mit einer spiegelglänzenden Goldschicht bekleiden, so braucht man den inneren Raum dieser Gläser nur etwa bis zur Hälfte mit der zur Vergoldung dienenden Gesammtflüssigkeit anzufüllen, und dann die betreffenden Gläser während 5 Minuten anhaltend so zu bewegen, dass die Flüssigkeit die Innenwände derselben genau bespült. Zu dem Ende schüttet man *von der Chlorgoldsolution* 4 *Raumtheile* in *ein besonderes Mischglas*, setzt derselben 1 *Raumtheil Aetznatronlösung* und hierauf $^1/_{16}$ Raumtheil von der Reductionsflüssigkeit zu, schüttet behende das ganze Flüssigkeitsquantum in das zu vergoldende wohlgereinigte Hohlglas, und sorgt dafür, dass durch Hin- und Herbewegen des Glases die Flüssigkeit alle Wandungen gehörig benetzt. Hat man es mit einem

Planglase zu thun, welches auf der einen Seite mit einer spiegelnden Goldschicht versehen werden soll, so braucht dasselbe nur wagerecht auf das Niveau der eben erwähnten Gesammtflüssigkeit gelegt und nicht tiefer als bis zur jedesmaligen Wanddicke des Glases, 5 Minuten lang, eingetaucht zu werden.

Das hier mitgetheilte Verfahren ist nicht nur ein ausserordentlich schnell zum Ziele führendes, sondern, bezüglich des Aufwandes an Gold, auch in sofern ein sehr ökonomisches zu nennen, als nur eine verhältnissmässig geringe Menge metallischen Goldes als spiegelnder Beleg auf dem Glase sich fest absetzt, dagegen der grösste Theil in Gestalt lockerer Flocken nach dem Vergoldungsprocesse in der Flüssigkeit suspendirt bleibt und dann nur abfiltrirt, ausgesüsst, getrocknet und schwach geglüht zu werden braucht, um als Feingold wieder zur Verwendung für Goldchlorid zu dienen. Beabsichtigt man für gewisse Fälle eine ungewöhnlich starke Vergoldung des Glases, so lässt sich das hier beschriebene Verfahren mit einem und demselben vergoldeten Gegenstande, in unmittelbarer Aufeinanderfolge, so oft wiederholen, als man wünscht*).

---

*) Herr Prof. Boettger hat die Güte gehabt, mir einige Proben von Glasvergoldung, welche durch sein Verfahren erzielt worden sind, zu übersenden, ein innen vergoldetes Reagensglas und eine dünnwandige Glaskugel. Beide sind von vollendeter Schönheit, in Bezug auf Gleichförmigkeit, Glanz und Reinheit der Vergoldung vollkommen gleich der schönsten Glasversilberung, wie man sie nach der Liebig'schen Methode erhält. Im durchfallenden Lichte lässt die Goldschicht die grüne Farbe weit schöner wahrnehmen, als diess bei Betrachtung von Goldblättchen möglich ist; zugleich zeigt sich dabei die vollkommene Continuität und gleichförmige Dicke der Goldschicht.

Erdmann.

XLV.

Untersuchungen über die Tantalite.

Von

R. Hermann.

1) Ueber die Krystallform, die specifischen Gewichte und die Sauerstoff-Proportionen der Tantalite.

Die Krystallform der Tantalite wurde durch v. Nordenskjöld bestimmt. Danach sollen sie trimorph sein und in

Tantalit,
Ixiolith und
Tapiolith

zerfallen.

Die Krystalle des Tantalits und Ixioliths sind rhombisch und die des Tapioliths tetragonal mit den Winkeln des Rutils.

Ausserdem sollen Tantalit und Ixiolith auch durch verschiedenes specifisches Gewicht charakterisirt werden, indem das spec. Gew. des Tantalits 7,8—8,0 und das des Ixioliths 7,0—7,1 betrage.

Die Auffindung von tetragonalem Tantalit oder Tapiolith ist sehr interessant, da sie das Zusammenkrystallisiren von Tapiolith mit Rutil und Zinnstein, wie sie beim Ilmenorutil und dem zinnsteinhaltigen Tantalit von Finbo vorkommen, erklärt. Dagegen dürfte sich eine wesentliche Verschiedenheit zwischen Tantalit und Ixiolith weder durch eine verschiedene Krystallform, noch durch constant verschiedenes spec. Gew., noch durch verschiedene stöchiometrische Constitution begründen lassen.

In Betreff der Krystallform von Tantalit und Ixiolith giebt v. Nordenskjöld folgendes an:

Tantalit. Rhombisch, Verhältniss der Nebenaxen zur Hauptaxe = 1 : 0,81700 : 0,6517. Combinationen: $\infty\bar{P}_{1/8} . P . \breve{P}_{2/3} . \breve{P}_{1/2} . \breve{P}\infty . {}_{1/6}\breve{P}\infty . {}_{3}\breve{P}\infty . \infty\breve{P}\infty . \infty\breve{P}\infty$.

Ixiolith. Rhombisch. Verhältniss der Nebenaxen zur Hauptaxe = 1 : 0,5508 : 1,2460. Combinationen: $oP . \infty\breve{P}\infty . \infty\bar{P}\infty . P . \infty P . \breve{P}\infty . {}_{3}\breve{P}\infty . {}_{1/2}\breve{P}\infty$.

Dazu liesse sich aber bemerken, dass die Axen von

Tantalit und Ixiolith zu einander in einem rationalen Verhältnisse stehen. Betrachtet man die Pyramide $\breve{P}_{2/3}$ des Tantalits als Hauptpyramide und die Pyramide P des Ixioliths als $2P$, so erhalten wir folgende Axen-Verhältnisse:

Tantalit = 1 : 0,5446 : 0,6517,
Ixiolith = 1 : 0,5508 : 0,6230.

Das mittlere Axen-Verhältniss der Tantalite beträgt also: 1 : 0,5477 : 0,6373.

Die Abweichungen dieser Axen-Verhältnisse untereinander sind demnach nicht grösser, als sie überhaupt bei isomorphen Vertretungen stattfinden. Auch die krystallographische Bezeichnung für die verschiedenen Formen von Tantalit und Ixiolith wird bei der Annahme eines gemeinsamen Axen-Verhältnisses nicht complicirter, als bei der Annahme verschiedener Axenverhältnisse. Bei der Annahme des Axenverhältnisses von 1 : 0,5477 : 0,6373 erhalten wir folgende Bezeichnungen;

Tantalit.			Ixiolith.		
$\infty\bar{P}_{3/10}$	statt	$\infty\bar{P}_{4/9}$	$2P$	statt	P
$\breve{P}_{3/2}$	„	P	$1/2\breve{P}\infty$	„	$\breve{P}\infty$
P	„	$P_{2/3}$	$3/2\breve{P}\infty$	„	$3\breve{P}\infty$
$\breve{P}_{3/4}$	„	$\breve{P}_{1/2}$	$1/6\breve{P}\infty$	„	$1/3\breve{P}\infty$
$\breve{P}\infty$	bleibt	$\breve{P}\infty$	∞P	bleibt	∞P.
$1/6\breve{P}\infty$	„	$1/6\breve{P}\infty$			
$3\breve{P}\infty$	„	$3\breve{P}\infty$.			

Ebensowenig wie durch die Krystallform lassen sich Tantalit und Ixiolith durch verschiedenes specifisches Gewicht oder durch verschiedene stöchiometrische Constitution charakterisiren. Das spec. Gew. der Tantalite schwankt nämlich zwischen den Zahlen 7,0 und 8,0 in den verschiedensten Verhältnissen und werden diese Schwankungen durch isomorphe Vertretung von Substanzen mit verschiedenen spec. Gew. bedingt. Man kann also die Zahlen 7,0 und 8,0 nicht als charakteristisch für zwei verschiedene Species betrachten.

Bei den Tantaliten wurden nämlich folgende spec. Gew. beobachtet:

Tantalit, Chanteloup 7,02 Jenzsch,
„ Kimito 7,11 Wornum,

Tantalit,	Tammela	7,19	Jacobson,
„	„	7,26	Nordenskjöld,
„	Kimito	7,27	Weber,
„	Tammela	7,41	„
„	Chanteloup	7,53	Chandler,
„	„	7,64	Damour,
„	„	7,70	Jenzsch,
„	Kimito	7,85	Nordenskjöld,
„	„	7,93	Berzelius.

Auch die Sauerstoff-Proportionen der Tantalite sind zwischen den Zahlen 1 : 4,0 und 1 : 5,0 in den verschiedensten Verhältnissen schwankend, so lange man annimmt, dass die darin enthaltenen metallischen Säuren blos aus Tantalsäure und Zinnsäure bestehen.

Rammelsberg hat unter dieser Voraussetzung diese Proportionen berechnet und dabei folgende Zahlen erhalten:

			$\dot{R}$ $(\ddot{T}a\ddot{S}n)$	
Tantalit	von	Tammela	1 : 4,1	Jacobson,
„	„	Chanteloup	1 : 4,4	Chandler,
„	„	Tammela	1 : 4,5	Brookes,
„	„	Björtboda	1 : 4,8	Nordenskjöld,
„	„	Tammela	1 : 4,9	Weber,
„	„	Kimito	1 : 5,0	Nordenskjöld,
„	„	„	1 : 5,1	Warnum,
„	„	„	1 : 5,1	Weber.

Aus vorstehenden Sauerstoff-Proportionen ergiebt sich also, dass die Mischung der Tantalite weder durch die Formel $\dot{R}\ddot{T}a_2$ noch durch die Formel $\dot{R}_2(\ddot{T}a\ddot{S}n)_5$ ausgedrückt werden könne. Es sind nämlich vielen Tantaliten, ausser Tantalsäure und Zinnsäure, noch andere Metallsäuren mit niedrigeren Atom-Gewichten beigemengt, welche die Sauerstoff-Proportion modificiren; dagegen ist es sehr wahrscheinlich, dass es sich bei gründlicher Untersuchung herausstellen dürfte, dass die Mischung aller Tantalite der allgemeinen Formel $\dot{R}_2\ddot{R}_5$ entspreche.

2) Ueber den Oxydationsgrad des in den Tantaliten enthaltenen Eisens.

Bei einer bereits im Jahre 1856 angestellten Analyse eines Tantalits von Kimito erhielt ich:

Zinnsäure	0,70
Tantalsäure	73,07
Niobsäure (?)	11,12
Eisenoxyd	10,08
Eisenoxydul	3,33
Manganoxydul . . .	1,32
	99,52

Was den Gehalt dieses Tantalits an Eisenoxyd anbelangt, so wurde dasselbe wie folgt bestimmt.

Man schmolz feines Pulver des Minerals mit 6 Th. wasserfreiem Borax, löste das klare Glas in verdünnter Salzsäure und kochte die Lösung mit Kupfer, alles unter Luftabschluss. Dabei wurde Kupfer gelöst und zwar in dem Verhältnisse seines Aequivalents von 10,08 p.C. Eisenoxyd.

Bei Gegenversuchen mit reiner Tantalsäure und mit Columbit wurde auf erwähnte Weise kein Kupfer gelöst. Dagegen wurde bei Anwendung von Aeschynit wieder Kupfer gelöst und zwar mehr als durch Vermittelung der im Aeschynit enthaltenen Menge von Titansäure gelöst werden konnte.

Diese Versuche liessen sich nicht anders deuten, als dass im Tantalite und Aeschynite Oxyde enthalten seien, welche beim Kochen mit Salzsäure und Kupfer Veranlassung zur Bildung von Chlor gäben und war es daher am einfachsten anzunehmen, dass im Tantalite Eisenoxyd enthalten sei.

Dagegen hat bereits H. Rose nachgewiesen, dass beim Lösen von Tantalit in Flusssäure und Titriren mit Chamäleon kein Eisenoxyd, sondern Eisenoxydul angezeigt werde.

Woher kommt es nun, dass bei meinen Versuchen Kupfer gelöst wurde?

Ich kann gegenwärtig diese Frage auf die Weise beantworten, dass sowohl im Tantalite als im Aeschynite höhere Oxydationsstufen von Ilmenium und Niobium enthalten sind, deren Lösung in Salzsäure beim Kochen mit Kupfer reducirt werden, wobei Kupferchlorür gelöst wird.

Ich habe gegenwärtig neue Versuche angestellt, um den Oxydationsgrad des im Tantalit enthaltenen Eisens zu bestimmen.

Man digerirte gleiche Theile von feinem Pulver von Tantalit und Fluornatrium mit einem Gemische aus gleichen Theilen concentrirter Schwefelsäure und Wasser unter Abschluss von Luft. Dabei wurde das Mineral leicht zersetzt und löste sich nun die erhaltene Masse vollständig in heissem Wasser auf. Beim Titriren mit Chamäleon wurden darin 7,49 p.C. Eisenoxydul und 2,22 p.C. Eisenoxyd angezeigt.

Bei meinem früheren Versuche erhielt ich also 7,76 p.C. Eisenoxyd mehr, dessen höherer Gehalt von 0,77 Th. Sauerstoff, als im Oxydul enthalten ist, den höheren Oxyden verschiedener Metalle entzogen wurden, deren Gesammt-Atomgewicht, wie ich später nachweisen werde, 619 betrug. Bei der Reduction dieser Metallsäuren von $\ddot{R}$ zu $\dddot{\bar{R}}$ würden sie 0,67 Th. Sauerstoff abtreten, welche Quantität der durch die Kupferprobe gefundenen 0,77 Th. Sauerstoff nahe kommt. Was den Gehalt des vorstehend untersuchten Tantalits von 2,22 p.C. Eisenoxyd anbelangt, so kann man annehmen, dass derselbe durch spätere Oxydation entstanden sei und das der Tantalit ursprünglich blos Eisenoxydul enthalten habe.

3) Ueber den Oxydationsgrad der im Tantalite enthaltenen Tantalsäure.

Da die Columbite keine Tantalsäure ($\ddot{\bar{T}}$a), sondern tantalige Säure enthalten, so war es nöthig, auch die Säure des Tantalits auf einen Gehalt an tantaliger Säure zu prüfen. Dabei durfte aber der Tantalit nicht durch Schmelzen mit saurem schwefelsauren Kali zerlegt werden, da diese Operation Glühhitze erfordert, wobei sich die tantalige Säure zu Tantalsäure oxydirt. Man löste daher den Tantalit auf vorstehend erwähnte Weise, durch Vermischen mit Fluornatrium und Digeriren mit Schwefelsäure. Die dabei erzeugte feste Salzmasse wurde in heissem Wasser gelöst und diese Lösung mit überschüssigem doppelt kohlensauren Natron gekocht. Der dabei gebildete Niederschlag wurde ausgewaschen und auf dem Filter mit verdünnter Salzsäure digerirt. Dabei

lösten sich die Carbonate von Eisen- und Manganoxydul leicht auf, während die metallischen Säuren ungelöst blieben.

Man nahm dieselben in noch feuchtem Zustande vom Filter, löste sie in Flusssäure und versetzte die Lösung anfänglich nur mit soviel Fluorkalium, als nöthig war, um alle Kieselsäure als Kaliumsiliciumfluorid zu entfernen. Die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit wurde jetzt mit ihrem vollen Aequivalent Fluorkalium versetzt. Es entstand dabei sogleich ein dicker Niederschlag von Kalium-Tantalfluorid. Man erhitzte die Flüssigkeit und setzte so viel Wasser zu, bis wieder alles gelöst war und liess erkalten. Dabei bildete sich von neuem ein Brei von sehr zarten Krystallnadeln von Kalium-Tantalfluorid. Dasselbe wurde auf einem Filter gesammelt, mit Wasser abgewaschen und bei der Temperatur des Zimmers getrocknet.

Bei der Analyse dieses Salzes gaben 100 Th.:

Tantalsäure	53,20	
Schwefelsaures Kali .	45,32	mit 20,34 Kalium
Fluor	33,40	
Wasser	3,09	

Berechnen wir zuerst aus diesen Zahlen die Zusammensetzung der im Tantalite enthaltenen Tantalsäure, so erhalten wir aus der Differenz des Gewichts des Kaliums, Fluors und Wassers im Vergleich mit dem Gewicht des ganzen Fluorids, als Gewicht des darin enthaltenen Tantals die Zahl 43,17.

Die mit 43,17 Th. Tantal verbundene Menge Sauerstoff ergiebt sich aus der gefundenen Menge von Fluor. Da 20,34 Th. Kalium 9,73 Th. Fluor binden, so bleiben 23,67 Th. Fluor für das Tantalfluorid oder 10,12 Th. Sauerstoff für die Tantalsäure, mithin bestehen 100 Th. der im Tantalit enthaltenen Tantalsäure aus:

Tantal	81,95
Sauerstoff . .	18,05
	100,00

Diese Zahlen beweisen, dass die im Tantalit enthaltene Säure Tantalsäure ist, denn diese enthält 18,86 p.C. Sauerstoff, während die tantalige Säure nur 14,85 p.C. Sauerstoff enthält.

Aus vorstehenden Untersuchungen des Kalium-Tantal-

fluorids ergiebt sich aber auch noch ein anderes Resultat, nämlich, dass die Zusammensetzung des Kalium-Tantalfluorids keine constante, sondern, wahrscheinlich in Folge verschiedener Darstellungsweise, eine wechselnde ist. Es war mir schon früher aufgefallen, dass die Analysen des Kalium-Tantalfluorids von Berzelius und Marignac einerseits und von H. Rose andererseits, nicht übereinstimmen. Die genannten Chemiker erhielten nämlich:

		Ber.	Marignac	Berzelius	H. Rose
3K	1466,4	19,60	19,89	19,54	20,60
4Ta	3440,0	46,00	45,92	46,24	43,15
11Fl	2571,8	34,40	34,19	34,22	Fl, Ḣ 36,25
	7478,2	100,00	100,00	100,00	100,00

Meine vorstehende Analyse des Kalium-Tantalfluorids ergab:

Kalium . . .	20,34
Tantal	43,17
Fluor	33,40
Wasser . . .	3,09
	100,00

Man sieht, dass meine Analyse genau mit der von H. Rose übereinstimmt, dagegen von den Analysen von Berzelius und Marignac abweicht. Die von letzteren untersuchte Verbindung war wasserfreies $3KFl + 4TaFl_2$; während die von H. Rose und mir untersuchte Verbindung nach der Formel:

$$4KFl + 5KFl_2 + 3\dot{H}$$

zusammengesetzt war.

Diese Formel giebt:

		Ber.	Nach meinen Versuchen	H. Rose
4K	1955,2	19,82	20,34	20,60
5Ta	4300,0	43,58	43,17	43,15
14Fl	3273,2	33,18	33,40	36,25
3Ḣ	337,5	3,42	3,09	
	9865,9	100,00	100,00	100,00

4) Nähere Untersuchung der im Tantalite enthaltenen und bisher als Niobsäure bezeichneten Metallsäure.

Die von dem, wie vorstehend angegeben, dargestellten Kalium-Tantalfluoride abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit überschüssiger Schwefelsäure versetzt, zur Trockne verdunstet

und das saure Salz glühend geschmolzen. Nach dem Auswaschen des schwefelsauren Kalis blieb eine Metallsäure, der viel Zinnsäure beigemengt war. Man schmolz daher diese Säure nach der Methode von H. Rose, mit ihrem sechsfachen Gewicht eines Gemenges aus gleichen Theilen kohlensaurem Natron und Schwefel und behandelte die Schmelze mit heissem Wasser. Dabei löste sich Schwefelzinn, das aber mit einer nicht unbeträchtlichen Menge von Säuren der Tantalgruppe gemischt war. Man schied sie durch Behandeln ihrer Hydrate mit gelbem Schwefelammonium und fügte die dabei ungelöst gebliebenen Säuren den nach dem Schmelzen mit Schwefelnatrium ungelöst gebliebenen hinzu. Letztere verwandelte man in Hydrate, löste dieselben wieder in Flusssäure und versetzte die Lösung mit Fluorkalium. Dabei erhielt man anfänglich wieder Kalium-Tantalfluorid, das abgeschieden wurde. Aus der Mutterlauge krystallisirten endlich blättrige Krystalle, die näher untersucht wurden.

100 Th. dieser Krystalle gaben:

Metallsäure	42,90	
Schwefelsaures Kali .	57,04	mit 25,60 Kalium
Fluor	35,91	
Wasser	6,06	

Die aus diesem Fluoride abgeschiedene Metallsäure gab nach dem Schmelzen mit Kalihydrat eine von saurem titansauren Kali getrübte Flüssigkeit. Beim Kochen ihres Hydrats mit starker Salzsäure und Zinn, in dem von mir bereits wiederholt angegebenen Verhältnissen, zeigte sich keine Spur einer blauen Färbung. Die Flüssigkeit hatte schon vor dem Filtriren eine dunkelbraune Färbung und ging rein braun gefärbt durchs Filter.

Nach Kalium berechnet beträgt das Atom-Gewicht der Metallsäure 819 und des Metalls 619.

Letzteres besteht daher aus 9 At. Ilmenium und 1 At. Titan, denn $\frac{(9.654,7 + 303,7)}{10} = 619,6$.

Das Fluorid war daher nach der Formel

$$K.Fl + (Il_{9/10}Ti_{1/10})Fl_2 + \dot{H}$$

zusammengesetzt.

Diese Formel giebt:

			Ber.	Gef.
1K	488,80		25,94	25,60
$^{9}/_{10}$Il	589,23	619,6	32,23	32,43
$^{1}/_{10}$Ti	30,37			
3Fl	701,40		35,98	35,91
1$\dot{H}$	112,50		5,85	6,06
	1922,30		100,00	100,00

5) Ueber die Zusammensetzung eines Tantalits von Kimito, mit dem spec. Gew. von 7,12.

Die Analyse dieses Tantalits wurde mit Hülfe von Fluornatrium und Schwefelsäure ausgeführt.

Die saure Lösung wurde mit überschüssigem doppelt kohlensauren Natron kochend gefällt und der Niederschlag ausgewaschen.

In der alkalischen Lösung fanden sich nur geringe Mengen von Tantalsubstanzen, die durch Eindampfen mit Schwefelsäure unlöslich gemacht und dem Niederschlag durch kohlensaures Natron beigefügt wurden.

Der durch das kohlensaure Natron bewirkte Niederschlag wurde auf dem Filter mit verdünnter Salzsäure digerirt, wobei die Metallsäuren ungelöst blieben, die dann auf vorstehend beschriebene Weise näher untersucht wurden. Die salzsaure Lösung enthielt jetzt blos Verbindungen des Eisens und Mangans, so wie Spuren von Magnesia und Kupfer, die auf bekannte Weise geschieden wurden. Als Resultat der Analyse wurde erhalten:

		Sauerstoff		Proportion
Zinnsäure	6,94	1,48	16,78	5,01
Tantalsäure ($\ddot{Ta}$) . . .	68,30	12,88		
Ilmenige Ilmensäure ($\ddot{Il}$) .	9,33	2,18		
Titansäure	0,61	0,24		
Eisenoxydul	9,49	2,10	3,35	1
Manganoxydul	5,00	1,12		
Talkerde	0,33	0,13		
Kupferoxyd	Spur			
	100,00			

Der Tantalit von Kimito mit dem spec. Gew. von 7,12 ist daher nach der Formel $\dot{R}_2\ddot{R}_5$; $\dot{R} = (\dot{Fe}\dot{Mn})$, $\ddot{R} = (\ddot{Ta}, \ddot{Sn}, \ddot{Il}, \ddot{Ti})$ zusammengesetzt.

Eine ganz ähnliche Zusammensetzung erhielt auch Marignac mit einem Tantalit, der angeblich aus Schweden stammen sollte, der aber offenbar derselbe Tantalit, wie der von mir untersuchte, war und daher nicht aus Schweden, sondern von Skogsböte auf der Halbinsel Kimito in Finnland stammte.

Marignac erhielt nämlich:

Zinnsäure	6,10
Tantalsäure	65,60
Niobsäure (?) . . .	10,88
Eisenoxydul	8,95
Manganoxydul . . .	6,61
Titansäure	geringe Menge
	98,14

6) Schluss-Bemerkungen.

Aus vorstehenden Mittheilungen ergiebt sich, dass man die Mischung des Tantalits von Kimito durch die allgemeine Formel $\dot{R}_2\ddot{R}_5$ ausdrücken könne; denn mit dieser Formel stimmen bereits die Analysen dieses Tantalits von Nordenskjöld, Wornum, Weber und mir überein. Dagegen bedürfen die Analysen der Tantalite von Tammela und Chanteloup, so wie der Tapiolith erneuerter Untersuchungen. Die Schwankungen der Sauerstoff-Proportion dieser Mineralien zwischen den Zahlen 1 : 4,1 und 1 : 4,9 setzen einen grossen Gehalt derselben von Säuren des Niobiums, Ilmeniums und Titans voraus, der noch zu bestimmen ist.

XLVI.

Die Mineralquelle zu Fachingen.

Von

Prof. Dr. R. Fresenius,

Geheimem Hofrathe.

A. Physikalische Verhältnisse.

Die Mineralquelle zu Fachingen liegt bei dem Dorfe gleichen Namens und zwar unmittelbar am linken Ufer der Lahn, eine halbe Stunde unterhalb Diez, noch innerhalb der

Schaalsteinformation, welche hier wie eine Halbinsel in die Grauwacke hineinragt. Um zu der Quelle zu gelangen, steigt man in eine grosse weite Rotunde hinab, welche aus starkem Mauerwerk bestehend die Quelle gegen das Eindringen des Lahnwassers schützt, sofern diess nicht einen ganz ungewöhnlich hohen Stand erreicht. Inmitten dieser Rotunde befinden sich 2 Brunnenschachte, von denen der der Lahn zunächst liegende die eigentliche Quelle enthält, der andere, in welchen bei der Fassung die schwächer erscheinenden Quellenausflüsse zusammengeleitet wurden, liefert ein etwas schwächeres, aber ganz ähnliches Mineralwasser, welches jedoch keine Verwendung findet. Alle Angaben, welche ich im Folgenden machen werde, beziehen sich daher auf die der Lahn zunächst liegende Quelle.

Der runde Schacht, aus welchem die Fachinger Quelle zu Tage kommt, hat 89 Cm., also etwas 3 Fuss, Durchmesser, seine Tiefe beträgt im Ganzen 4,40 Meter, also fast 15 Fuss, die Oberfläche des Wassers befindet sich, je nachdem man einen oder den anderen der seitlichen Abläufe öffnet, $2^1/_2$ oder 3 Fuss tiefer, als der obere Kranz des Schachtes. Bei niederem Stande der Lahn ist es möglich, das der Quelle entströmende Wasser in jene abfliessen zu lassen, bei hohem Stande der Lahn dagegen muss es mittelst einer Pumpe in die Lahn geschafft werden, weil deren Wasserspiegel alsdann weit höher liegt als der Quellenabfluss.

Betrachtet man das Wasser im Brunnenschachte, wenn die Quelle nicht benutzt wird und ihr Abfluss aus der $2^1/_2$ Fuss vom oberen Kranze entfernten seitlichen Oeffnung stattfindet, so erscheint es nur in sehr mässiger Bewegung durch vereinzelt aufsteigende Gasblasen; die Menge des abfliessenden Wassers ist alsdann ziemlich gering und betrug z. B. am 3. Juni 1857 in der Minute nur $1^1/_2$ Liter. Bei dem langsamen Abflusse des Wassers, der geringen Kohlensäureausströmung und dem grossen Wasserspiegel übt die atmosphärische Luft auf das Wasser, noch während es sich im Quellenschachte befindet, einen, wenn auch geringen, doch unverkennbaren Einfluss, welcher sich dem aufmerksamen Beobachter schon dadurch zu erkennen giebt, dass das Wasser

der Quelle alsdann nicht absolut klar, sondern schon ein wenig opalisirend erscheint, eine Thatsache, die ihre Ursache in der beginnenden Ausscheidung phosphorsauren und kieselsauren Eisenoxyds hat und einzig und allein durch den oxydirenden Einfluss des atmosphärischen Sauerstoffs auf das eisenoxydulhaltige Wasser bedingt wird.

Die Wassermenge, welche die Quelle liefert, ändert sich sogleich wesentlich, sobald man den Abfluss tiefer legt; so stieg sie z. B. am oben genannten Tage von $1\frac{1}{2}$ Liter auf $3\frac{1}{2}$ Liter, als man den $\frac{1}{2}$ Fuss tiefer liegenden Abfluss öffnete und somit den Wasserspiegel um $\frac{1}{2}$ Fuss tiefer legte. Bedenkt man nun, dass bei der Frühjahrsfüllung in einem Tage in 10 Arbeitsstunden ohne Mühe 5000 Krüge und mehr gefüllt werden und zwar in der Weise, dass die in einen aus Eisenstäben bestehenden Korb gepackten Krüge in den Quellenschacht gesenkt werden, so erkennt man, dass die Quelle ausserordentlich ergiebig ist, aber ihren Wasserreichthum erst dann offenbart, wenn ihr Wasserspiegel in Folge des raschen Füllens der vielen Krüge tiefer gelegt wird. Um eine Vergleichung der so ermittelten Wassermenge mit der oben mitgetheilten zu ermöglichen, bemerke ich, dass, wenn in 10 Stunden 5000 Krüge gefüllt werden, die Quelle in der Minute etwa 10 Liter Wasser liefert. Es lässt sich aber schlechterdings nicht behaupten, dass diess das Maximum des Wassers sei, welches die Quelle zu liefern vermag.

Sobald man die Wassersäule im Quellenschachte erniedrigt, mehrt sich auch die Menge des ausströmenden Gases und entnimmt man das Wasser der Quelle in dem Maasse, als sie es bei tieferem Wasserstande liefert, so wird die Einwirkung der Luft auf dasselbe so beschränkt, dass es nicht mehr opalisirend, sondern vollkommen klar erscheint.

Der Geschmack des Wassers ist weich, stark prickelnd, säuerlich, sehr angenehm und erfrischend. Beim Schütteln in halbgefüllter Flasche bemerkt man mässige Gasentwickelung, aber keinen besonderen Geruch.

Die Temperatur der Quelle bestimmte ich in der Weise, dass ich eine grössere Glasflasche, in welcher sich ein Thermometer befand, mit Hülfe einer Stange, an welche erstere ge-

bunden war, tief in den Brunnenschacht versenkte; nach längerer Zeit wurde die Flasche wieder herausgehoben und der Stand des Thermometers abgelesen. Ich fand so am 3. Juni 1857 die Temperatur der Quelle = 10,1° C. oder 8,08° R. bei einer Lufttemperatur von 17,5° C. oder 14° R., — am 3. Juni 1861 dagegen zeigte das Wasser, bei einer Lufttemperatur von 17° C. oder 13,6° R., 11,2° C. gleich 8,96° R.

Bewahrt man das Wasser in ganz angefüllten und vollkommen luftdicht verschlossenen Flaschen auf, so verändert es sich nicht, hat aber die atmosphärische Luft in irgend einer Weise Einfluss auf das Wasser, so setzt sich der Process fort, welcher bei langsamem Abfluss des Wassers, wie oben erwähnt, schon in dem Brunnenschachte beginnt, das Wasser wird stärker weisslich opalisirend, dann gelblich, später scheiden sich ockerfarbige Flöckchen aus. — Es würde somit das Wasser jedenfalls, wenn es sich durch längere Abflussröhren in ein Reservoir ergösse, Ocker absetzen; solcher konnte jedoch nicht erhalten werden, da dass Wasser sich so zu sagen unmittelbar in die Lahn ergiesst.

Das specifische Gewicht des am 3. Juni 1861 der Quelle entnommenen Wassers ergab sich, nach der von mir angegebenen Methode *) bestimmt, bei 24° C. zu 1,00547.

B. Chemische Untersuchung.

Zu den gewöhnlichen Reagentien verhält sich das eben der Quelle entnommene Fachinger Wasser also:

Ammon erzeugt weisse Trübung, —

Salzsäure bewirkt starkes Brausen, das damit versetzte Wasser erscheint sofort absolut klar.

Salpetersaures Silberoxyd veranlasst in dem mit Salpetersäure angesäuerten Wasser einen starken Niederschlag von Chlorsilber, —

Gerbsäure färbt nach einiger Zeit schwach rothviolett, —

Gallussäure bewirkt nach einiger Zeit eine schwach blauviolette Färbung, —

Oxalsaures Ammon erzeugt sogleich einen ziemlich starken weissen Niederschlag.

---

*) Meine Zeitschr. f. analyt. Chemie 1, 178.

Beim *Kochen* bildet sich ein starker Niederschlag, die davon abfiltrirte Flüssigkeit reagirt stark alkalisch und braust mit Säuren.

Die weitere qualitative Analyse wurde nach dem in meiner Anleitung zur qualitativen Analyse angegebenen Gange ausgeführt. Zur Aufsuchung der in sehr kleiner Menge vorhandenen Bestandtheile benutzte man den Abdampfungsrückstand von 130 Pfund Wasser.

Es ergaben sich folgende Bestandtheile:

Basen:	*Säuren und Halogene:*
Natron	Schwefelsäure
Kali	Kohlensäure
(Rubidion)	(Phosphorsäure)
Lithion	Kieselsäure
Ammon	Salpetersäure
Kalk	Borsäure
Baryt	Chlor
Strontian	Brom
Magnesia	Jod
(Thonerde)	(Fluor)
Eisenoxydul	
Manganoxydul	
(Kobaltoxydul)	
(Nickeloxydul).	

Indifferente Bestandtheile:

(Nicht flüchtige organische Substanzen)
(Stickgas).

Die eingeklammerten Bestandtheile wurden ihrer geringen Menge halber nicht quantitativ bestimmt. Die im Folgenden mitgetheilte quantitative Bestimmung der Borsäure ist — soweit mir bekannt — die erste, welche überhaupt bei einem Mineralwasser vorgenommen worden ist.

Das in sehr mässiger Menge der Quelle entströmende Gas ist der Hauptsache nach Kohlensäure, mit einer geringen Beimengung von Stickgas und Spuren von Sauerstoff und leichtem Kohlenwasserstoff.

Die *quantitative Analyse* wurde in allen irgend wesentlichen Theilen doppelt ausgeführt. Das dazu verwandte Wasser entnahm ich am 3. Juni 1861 der Quelle. Es wurde in grossen mit Glasstopfen versehenen Glasflaschen in mein Laboratorium nach Wiesbaden transportirt. — Zur Prüfung

auf Cäsium und Rubidium liess ich im Sommer 1862 nochmals 2 Ballon Wasser kommen.

1) *Bestimmung des Chlor-, Brom- und Jodsilbers zusammen.*

1000 Grm. Wasser gaben . . . . 1,6277 Grm.
Chlor-Brom-Jod-Silber, —

1000 Grm. gaben ferner . . . . 1,6270 „

Mittel 1,6274 „

2) *Bestimmung des Broms und Jods.*

Die Bestimmung wurde in derselben Weise ausgeführt, welche ich bei der Analyse des Selterser Wassers beschrieben habe. Verwendet wurden 57000 Grm. Wasser. Man brauchte zur Entfärbung des durch Jod gefärbten Schwefelkohlenstoffs 0,91 C.C. einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron, von welcher 20 C.C. 0,01054 Jod entsprachen. Daraus berechnet sich ein Gehalt an Jod von . . . . 0,000008 p. M.

Die von dem Jod enthaltenden Schwefelkohlenstoff getrennte Flüssigkeit lieferte Chlor-Bromsilber, welches, im Chlorstrom geglüht, 0,0060 Grm. Gewichtsabnahme zeigte. Daraus berechnet sich der Gehalt an Brom zu 0,000189 p. M.

3) *Bestimmung des Chlors.*

Die Menge des Chlor-Brom-Jod-Silbers beträgt nach 1) 1,627400 p. M.

Davon ist abzuziehen:

die dem Jod entsprechende Menge
Jodsilber 0,000015

die dem Brom entsprechende Menge
Bromsilber 0,000444

Summa 0,000459 „

Rest 1,626941 „

entsprechend Chlor 0,402245 „

4) *Bestimmung der Schwefelsäure.*

a) 1000 Grm. Wasser lieferten schwefelsauren Baryt . . . . 0,0638 p. M.

b) 1000 lieferten ferner . . . . 0,0641 „

Mittel 0,0640 „

entsprechend Schwefelsäure 0,021974 „

5) *Bestimmung der Kohlensäure.*

Das Verfahren der Bestimmung war das bei der Analyse des Selterser Wassers beschriebene.

a) 200,91 Wasser aus der Tiefe des Schachtes lieferten 0,9413 Grm. Kohlensäure, entsprechend . . 4,685182 p. M.
b) 180,00 Wasser lieferten 0,8396 C̈ = . 4,664444 „
Mittel 4,674811 „

6) *Bestimmung der Kieselsäure.*

a) 2254,2 Grm. Wasser (der Inhalt einer ganzen Flasche) lieferten Kieselsäure 0,0576 = ... 0,025552 p. M.
b) 2232,2 lieferten ferner 0,0568 . . . 0,025446 „
Mittel 0,025499 „

7) *Bestimmung des Eisenoxyduls.*

a) 7836,7 Wasser lieferten Eisenoxyd 0,0208, entsprechend Eisenoxydul . . . . 0,002389 p. M.
b) Bei maassanalytischer Prüfung des in a) genannten Eisenoxyds ergab sich . . . . 0,002321 „
c) 6270,1 Wasser lieferten Eisenoxyd 0,0165, entsprechend . . . . 0,002368 „
d) Bei maassanalytischer Prüfung des in c) abgeschiedenen Eisenoxyds fand man . . . 0,002319 „
Mittel 0,002349 „

8) *Bestimmung des Kalks.*

Die Filtrate von 6 dienten zur Bestimmung desselben nachdem das Eisenoxyd abgeschieden worden war.

a) 2254,2 Grm. Wasser lieferten kohlensauren Kalk sammt etwas kohlensaurem Strontian 0,9876, entsprechend 0,438115 p. M.
b) 2232,2 lieferten ferner 0,9745 . . . 0,436565 „
Mittel 0,437340 „
Hiervon geht ab die geringe Menge kohlensauren Strontians, welche nach 12 beträgt . 0,003105 „
Rest 0,434245 „
entsprechend Kalk 0,24317 „

9) *Bestimmung der Magnesia.*

a) 2254,2 Wasser lieferten pyrophosphorsaure Magnesia 1,1153, entsprechend 0,40191 Magnesia oder 0,178295 p. M.

b) 2232,2 lieferten ferner 1,1295, entsprechend 0,40703 Magnesia oder . . . . . 0,182345 „

Mittel 0,180320 „

10) *Bestimmung der Chloralkalimetalle zusammen.*

a) 1000 Grm. Wasser lieferten reine Chloralkalimetalle 3,5061 Grm.

b) 1000 Grm. Wasser lieferten ferner . . 3,5105 „

Mittel 3,5083 „

11) *Bestimmung des Kalis.*

Die in 10 erhaltenen Chloralkalimetalle lieferten Kaliumplatinchlorid:

a) 0,2630
b) 0,2662
Mittel 0,2646

entsprechend Chlorkalium 0,080729 p. M.
oder Kali 0,051001 „

12) *Bestimmung des Lithions, Strontians, Baryts und Mangans.*

Das Verfahren der Bestimmung war im Wesentlichen das in meiner Anleitung zur quant. Analyse, 5. Aufl., S. 692 beschriebene, doch wurden die verschiedenen Basen nicht sämmtlich in einer und derselben Portion Wasser bestimmt.

a) 7836,7 Wasser (vgl. 7 a) lieferten Mangansulfür 0,0376, entsprechend Manganoxydul 0,030685 oder . 0,003916 p. M.

b) 14106,8 Wasser, die Summe des zu den beiden Eisenbestimmungen verwendeten Wassers (vgl. 7 a und 7 b) lieferten basisch phosphorsaures Lithion 0,0670, entsprechend Chlorlithium 0,073573 oder . . . . . . 0,005215 „
entsprechend Lithion 0,001842 „

c) 111000 Wasser lieferten 0,0322 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend Baryt . 0,000191 „

d) 111000 lieferten schwefelsauren Strontian 0,4289 Grm., entsprechend Strontian . 0,002179 „
entsprechend kohlensaurem Strontian 0,003105 „

13) *Bestimmung des Natrons.*

Die Gesammtmenge der Chloralkalimetalle beträgt nach 10

		3,508300 p. M.
Davon geht ab Chlorkalium (11)	0,080729	
„ „ „ Chlorlithium (12)	0,005215	
zusammen		0,085944 „
Rest: Chlornatrium		3,422356 „
entsprechend Natron		1,814797 „

14) *Bestimmung des Ammons.*

3360,0 Grm. Wasser lieferten, nach der bei der Untersuchung des Selterser Wassers beschriebenen Methode behandelt, 0,0094 Platin aus Ammoniumplatinchlorid, entsprechend Ammoniumoxyd . . . . 0,000735 p. M.

15) *Bestimmung der Salpetersäure.*

a) 4500 Grm. Wasser lieferten einen Abdampfungsrückstand, welcher — mit einer Auflösung von Eisenchlorür in Salzsäure im Kohlensäurestrom gekocht — soviel Eisenchlorid erzeugte, dass 1,98 C.C. Zinnchlorürlösung erforderlich waren, um es in Chlorür zu verwandeln (23,69 C.C. Zinnchlorür entsprechend 0,1460 Eisenoxyd); daraus berechnen sich 0,002745 Grm. Salpetersäure, entsprechend . . . . 0,000610 p. M.

b) 4500 Grm. Wasser erforderten ferner 1,99 C.C. Zinnchlorür . . . . 0,000613 „

Mittel 0,000612 „

16) *Bestimmung der Borsäure.*

Hierzu diente der Abdampfungsrückstand von den 57000 Grm. Wasser, welcher auch zur Bestimmung des Jods und Broms Verwendung fand. Da in die alkoholische Lösung Spuren borsauren Alkalis übergegangen sein konnten, so fällte man nach Abscheidung des Jods und des Chlor-Brom-Silbers den Silberüberschuss durch Salzsäure, vereinigte das Filtrat mit dem Wasserauszug des in Alkohol unlöslichen Abdampfungsrückstandes und schlug sodann zur Abscheidung der Borsäure das Verfahren von Stromeyer*) ein. Man ver-

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. **100**, 89.

dampfte zu dem Ende, nachdem der grösste Theil des kohlensauren Natrons mit Salzsäure neutralisirt war, zur Trockne, zog den Rückstand nach Zusatz von etwas überschüssiger Salzsäure mit absolutem Weingeist aus, destillirte diesen, nachdem die freie Säure durch etwas reines Kali abgestumpft war, ab, behandelte den Rückstand wieder mit etwas Salzsäure und Alkohol, destillirte wiederum nach Zusatz von Kali ab und wiederholte die Operation noch ein drittes Mal. Endlich wurde der alkoholische Auszug mit Kali alkalisch gemacht, zur Trockne gebracht, der Rückstand geglüht, in Wasser gelöst, etwas ausgeschiedene Kohle abfiltrirt und das Filtrat mit überschüssiger reiner Flüsssäure in einer Platinschale zur Trockne gebracht. Den Rückstand behandelte man mit einer Lösung von essigsaurem Kali, welche 20 p.C. Salz enthielt, wusch den ungelöst bleibenden Niederschlag damit aus und löste ihn dann in siedendem Wasser. Diese Lösung wurde jetzt zur Entfernung von noch anwesendem Kieselfluor mit Ammon erwärmt, die Flocken abfiltrirt, das Filtrat zur Trockne gebracht und der gelinde geglühte Rückstand nochmals erst mit einer Lösung von essigsaurem Kali, zuletzt mit Weingeist von 84 Volumprocenten vollständig ausgewaschen. Das erhaltene, bei 100° getrocknete Borfluorkalium betrug 0,0580 Grm. und erwies sich bei vorgenommener Prüfung als rein. Somit entsprach es 0,005075 Bor oder 0,01611 Borsäure, entsprechend . . . . . 0,000282 p.M.

17) *Bestimmung der Gesammtmenge der fixen Bestandtheile.*

a) 315,9765 Grm. Wasser gaben bei 180° C. getrockneten Rückstand 1,2967, entsprechend . . . . 4,103786 p.M.

b) 322,0840 lieferten ferner 1,3225 = . 4,106072 „

Mittel 4,104929 „

Berechnung der Analyse.

a) *Schwefelsaures Kali.*

Schwefelsäure ist vorhanden nach 4	0,021974 p.M.
bindend Kali	0,025880 „
zu schwefelsaurem Kali	0,047854 „

b) *Chlorkalium.*

Kali ist vorhanden nach 11	0,051001 „
Davon ist gebunden an Schwefelsäure (a) . . .	0,025880 „
Rest	0,025121 „

entsprechend Kalium	0,020855	p. M.
bindend Chlor	0,018909	„
zu Chlorkalium	0,039764	„

c) *Chlornatrium.*

Chlor ist vorhanden nach 3	0,402245	„
Davon ist gebunden an Kalium (b)	0,018909	„
Rest	0,383336	„
bindend Natrium	0,248639	„
zu Chlornatrium	0,631975	„

d) *Bromnatrium.*

Brom ist vorhanden nach 2	0,000189	„
bindend Natrium	0,000054	„
zu Bromnatrium	0,000243	„

e) *Jodnatrium.*

Jod ist vorhanden nach 2	0,000008	„
bindend Natrium	0,000001	„
zu Jodnatrium	0,000009	„

f) *Salpetersaures Natron.*

Salpetersäure ist vorhanden nach 15	0,000612	„
bindend Natron	0,000351	„
zu salpetersaurem Natron	0,000963	„

g) *Borsaures Natron.*

Borsäure ist vorhanden nach 16	0,000282	„
bindend Natron	0,000092	„
zu zweifach borsaurem Natron	0,000374	„

h) *Kohlensaures Lithion.*

Lithion ist vorhanden nach 12	0,001842	„
bindend Kohlensäure	0,002702	„
zu kohlensaurem Lithion	0,004544	„

i) *Kohlensaures Natron.*

Natron ist vorhanden nach 13		1,814797	„
Davon ist abzuziehen:			
das dem Chlornatrium entsprechende Natron	0,335122		
das dem Bromnatrium entsprechende	0,000073		
das dem Jodnatrium entsprechende	0,000001		
das an Salpetersäure gebundene	0,000351		
das an Phosphorsäure gebundene	0,000092		
Zusammen		0,335639	„
Rest		1,479158	„
bindend Kohlensäure		1,049725	„
zu einfach kohlensaurem Natron		2,528883	„

k) *Kohlensaures Ammon.*

Ammon ist vorhanden nach 14	0,000735	p. M.
bindend Kohlensäure	0,000622	„
zu einfach kohlensaurem Ammon	0,001357	„

l) *Kohlensaurer Baryt.*

Baryt ist vorhanden nach 12	0,000191	„
bindend Kohlensäure	0,000055	„
zu einfach kohlensaurem Baryt	0,000246	„

m) *Kohlensaurer Strontian.*

Strontian ist vorhanden nach 12	0,002179	„
bindend Kohlensäure	0,000926	„
zu einfach kohlensaurem Strontian	0,003105	„

n) *Kohlensaurer Kalk.*

Kalk ist vorhanden nach 8	0,243170	„
bindend Kohlensäure	0,191060	„
zu kohlensaurem Kalk	0,434230	„

o) *Kohlensaure Magnesia.*

Magnesia ist vorhanden nach 9	0,180320	„
bindend Kohlensäure	0,198352	„
zu einfach kohlensaurer Magnesia	0,378672	„

p) *Kohlensaures Eisenoxydul.*

Eisenoxydul ist vorhanden nach 7	0,002349	„
bindend Kohlensäure	0,001435	„
zu einfach kohlensaurem Eisenoxydul	0,003784	„

q) *Kohlensaures Manganoxydul.*

Manganoxydul ist vorhanden nach 12	0,003916	„
bindend Kohlensäure	0,002427	„
zu einfach kohlensaurem Manganoxydul	0,006343	„

r) *Kieselsäure.*

Kieselsäure ist vorhanden nach 6	0,025499	„

s) *Freie Kohlensäure.*

Kohlensäure ist im Ganzen vorhanden nach 5		4,674811	„
Davon ist gebunden zu einfachen Carbonaten:			
an Natron	1,049725		
„ Lithion	0,002702		
„ Ammon	0,000622		
„ Baryt	0,000055		
„ Strontian	0,000926		
„ Kalk	0,191060		
„ Magnesia	0,198352		
„ Eisenoxydul	0,001435		
„ Manganoxydul	0,002427		
Zusammen		1,447304	„
Rest		3,227507	„

	Rest	3,227507 p. M.
Davon ist mit den einfach kohlensauren Salzen zu doppelt kohlensauren verbunden		1,447304 „
Rest: völlig freie Kohlensäure		1,780203 „

Zusammenstellung.

Das Fachinger Mineralwasser enthält:

a) Die kohlensauren Salze als einfache Carbonate berechnet:

α) In wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

	In 1000 Th.	Im Pfund = 7680 Gran
Kohlensaures Natron	2,528883	19,421822
Kohlensaures Lithion	0,004544	0,034898
Kohlensaures Ammon	0,001357	0,010422
Kohlensauren Baryt	0,000246	0,001889
Kohlensauren Strontian	0,003105	0,023847
Kohlensauren Kalk	0,434230	3,334887
Kohlensaure Magnesia	0,378672	2,908201
Kohlensaures Eisenoxydul	0,003784	0,029061
Kohlensaures Manganoxydul	0,006343	0,048714
Chlorkalium	0,039764	0,305388
Chlornatrium	0,631975	4,853569
Bromnatrium	0,000243	0,001866
Jodnatrium	0,000009	0,000065
Schwefelsaures Kali	0,047854	0,367519
Borsaures Natron	0,000374	0,002872
Salpetersaures Natron	0,000963	0,007396
Kieselsäure	0,025499	0,195833
Summe	4,107845	31,548249
Kohlensäure, mit den Carbonaten zu Bicarbonaten verbundene	1,447304	11,115295
Kohlensäure, völlig freie	1,780203	13,671959
Summe aller Bestandtheile	7,335352	56,335503

β) In unwägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

Chlorrubidium, phosphorsaures Natron, Fluorcalcium, phosphorsaure Thonerde, kohlensaures Kobaltoxydul, kohlensaures Nickeloxydul, organische Substanzen, Stickgas.

b) Die kohlensauren Salze als wasserfreie Bicarbonate berechnet:

α) In wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

	In 1000 Th.	Im Pfund = 7680 Gran
Doppelt kohlensaures Natron	3,578608	27,483711
Doppelt kohlensaures Lithion	0,007246	0,055649
Doppelt kohlensaures Ammon . . .	0,001979	0,015199
Doppelt kohlensauren Baryt	0,000301	0,002312
Doppelt kohlensauren Strontian . . .	0,004031	0,030958
Doppelt kohlensauren Kalk	0,625290	4,802227
Doppelt kohlensaure Magnesia . . .	0,577024	4,431544
Doppelt kohlensaures Eisenoxydul . .	0,005219	0,040082
Doppelt kohlensaures Manganoxydul .	0,008770	0,067354
Chlorkalium	0,039764	0,305388
Chlornatrium	0,631975	4,853569
Bromnatrium	0,000243	0,001866
Jodnatrium	0,000009	0,000065
Schwefelsaures Kali	0,047854	0,367519
Borsaures Natron	0,000374	0,002872
Salpetersaures Natron	0,000963	0,007396
Kieselsäure	0,025499	0,195833
Summe	5,555149	42,663544
Kohlensäure, völlig freie	1,780203	13,671959
Summe aller Bestandtheile	7,335352	56,335503

β) In unwägbarer Menge vorhandene Bestandtheile: Siehe a.

Auf Volumina berechnet beträgt bei Quellentemperatur und Normal-Barometerstand:

a) die völlig freie Kohlensäure:

In 1000 C.C. Wasser 945,02 C.C.
Im Pfunde = 32 Kubikzoll 30,24 Kubikzoll.

b) Die freie und halbgebundene Kohlensäure:

In 1000 C.C. Wasser 1713,3 C.C.
Im Pfunde = 32 Kubikzoll 54,82 Kubikzoll.

Untersuchung der Gase, welche aus dem Fachinger Mineralbrunnen frei ausströmen.

Es ist bereits oben gesagt worden, dass der Wasserspiegel des Fachinger Mineralbrunnens im Ganzen genommen sehr ruhig ist, und dass nur zuweilen Gasblasen in mässiger Menge auftreten. Es gelingt daher nur mit Mühe und in längerer Zeit irgend grössere Mengen des Gases mittelst eines eingesenkten Trichters aufzufangen. Am 4. Juni 1861 hinterliessen 140 C.C. des Gases in einem Versuche 3 C.C., in einem

zweiten 2,5 C.C. unabsorbirbaren Gases, Mittel somit 2,75 C.C. — Das unabsorbirbare Gas war im Wesentlichen Stickgas. Zu einer genaueren Untersuchung desselben liess sich die erforderliche Gasmenge nicht beschaffen.

100 Volumina des der Quelle frei entströmenden Gases bestehen somit aus

98,04 Vol. Kohlensäure,
1,96 „ Stickgas.

Dass das von Kalihydrat unabsorbirbare Gas Spuren von Sauerstoff und leichtem Kohlenwasserstoffgas enthalte, kann bei der Aehnlichkeit der Fachinger Quelle mit dem Selterser Brunnen mit grosser Wahrscheinlichkeit geschlossen werden.

C. Vergleichung der neuen Analyse des Fachinger Mineralwassers mit früheren.

Die erste Analyse des Fachinger Wassers, welche zum Behufe der Feststellung, ob das Fachinger Wasser sich im Laufe der Zeit in seinem Gehalte geändert habe, benutzt werden kann, ist die von Professor Gust. Bischof*) 1826 veröffentlichte, die zweite die von Kastner, welche 1839 angestellt wurde. Eine fernere habe ich selbst in Betreff der Hauptbestandtheile 1857 ausgeführt. Die folgende Zusammenstellung gewährt einen Ueberblick über die in den verschiedenen Zeiten in Betreff der Hauptbestandtheile erhaltenen Resultate. Die unter den grösseren Zahlen stehenden kleineren geben die Verhältnisse der Zahlen unter einander an, bezogen auf kohlensaures Natron = 100.

Ein Pfund Wasser, gleich 7680 Gran enthält Grane:

	Bischof 1826	Kastner 1839	Fresenius 1857	Fresenius 1861
Kohlensaures Natron . .	16,4380 100	17,0023 100	14,8038 100	19,4218 100
Kohlensauren Kalk . .	2,4965 15,2	2,0160 11,9	2,7189 18,3	3,3349 17,2
Kohlensaure Magnesia .	1,7313 10,5	1,5463 9,1	2,2858 15,4	2,9082 15,0

*) Bischof, Chemische Untersuchung der Mineralwasser zu Geilnau, Fachingen und Selters; Bonn 1826.

	Bischof 1826	Kastner 1839	Fresenius 1857	Fresenius 1861
Kohlensaures Eisenoxydul und Manganoxydul . .	0,0892 0,54	0,0801 0,47	0,0639 0,43	0,0778 0,40
Chlornatrium	4,3119 26,2	4,5574 26,8	3,6014 24,3	4,8536 24,9
Kieselsäure	0,0873 0,53	0,2610 1,5	0,1505 1,02	0,1958 1,01
Summe der festen Bestandtheile	25,3301 154,2	25,6665 151,0	24,1703 163,3	31,5482 162,4

Bevor ich aus dieser Vergleichung Schlüsse ziehe, bemerke ich, dass ich 1857 das Wasser direct oben aus dem Schachte nahm zu einer Zeit, in welcher die Quelle längere Zeit nicht benutzt worden war, während ich 1861 erst längere Zeit Krüge füllen liess, um dessen ganz sicher zu sein, dass ich der eigentlichen Quelle frisch entströmtes Wasser erhielt.

Fasst man zunächst die beiden letzten Columnen in's Auge, so geben sich zwar bedeutende Unterschiede in den absoluten Mengen der gelösten Bestandtheile zu erkennen, aber nur sehr geringe in den Verhältnisszahlen. Hieraus ergibt sich mit voller Zuverlässigkeit, dass die Unterschiede in den absoluten Mengen im Wesentlichen dadurch bedingt sind, dass das eigentliche Mineralwasser in dem oberen Theil des Schachtes mit süssem Wasser vermischt war, als ich solches 1857 der Quelle entnahm, und zwar etwa in dem Verhältnisse 3 (Mineralwasser) : 1 (süssem Wasser). Es lässt diess darauf schliessen, dass der Brunnenschacht nicht mehr vollkommen dicht ist, und dass bei dem langen Aufenthalte des Mineralwassers im Schachte, welcher stattfindet, wenn die Quelle nicht zum Füllen vieler Krüge in Anspruch genommen wird, das Wasser der nur wenige Schritte von dem Brunnenschachte entfernten Lahn allmählich auf das Mineralwasser einen verdünnenden Einfluss ausübt.

Vergleicht man die älteren Analysen mit den neuen, so finden sich nicht nur Abweichungen in den absoluten Mengen, sondern auch solche in den relativen Verhältnissen der Hauptbestandtheile. Die Gehalte an kohlensaurem Natron und

Chlornatrium, welche Bischof und Kastner fanden, liegen zwischen den von mir 1857 und 1861 gefundenen, und das Verhältniss derselben zu einander ist nicht erheblich abweichend von dem von mir gefundenen. — Der Gehalt an kohlensaurem Kalk und an kohlensaurer Magnesia dagegen liegt bei der Bischof'schen wie bei der Kastner'schen Analyse unter dem, welchen meine beiden Analysen ergaben, und auch die Verhältnisse derselben zum kohlensauren Natron und Chlornatrium weichen sehr merklich von den von mir gefundenen ab. Es folgt daraus, dass das Fachinger Wasser gegenwärtig einen höheren Gehalt an den Carbonaten der alkalischen Erden hat als früher, und dass dasselbe überhaupt in Betreff dieser Bestandtheile grösseren Schwankungen unterworfen ist, als bezüglich des kohlensauren Natrons und Chlornatriums.

D. Füllung des Fachinger Wassers.

Die Füllung der Krüge am Fachinger Brunnen geschieht mit Hülfe eines Füllkorbes genau nach der Methode, welche ich als die ältere und nunmehr verlassene Füllmethode am Selterser Brunnen in meiner Abhandlung über diesen beschrieben habe. Natürlich treten daher alle Uebelstände, welche dieses Füll-Verfahren im Gefolge hat, auch bei dem Fachinger Brunnen auf. Zu denselben gesellt sich aher bei dem Fachinger Brunnen in dem Zustande, in welchem er sich gegenwärtig befindet, noch ein weiterer Missstand, nämlich der, dass das Wasser oben im Brunnenschachte, wenn die Quelle längere Zeit geruht und somit das Wasser darin gewissermassen stagnirt hat (denn der Abfluss ist ja, wie wir oben gesehen haben, nur ein sehr unbedeutender), durch süsses Wasser verdünnt, durch Lufteinwirkung getrübt und durch Entweichen von Kohlensäure kohlensäureärmer wird. Man ist daher genöthigt, einen beträchtlichen Theil des Wassers aus dem Schachte abzupumpen, bevor man das Füllgeschäft beginnen kann. Unterbleibt diess, oder wird das Abpumpen nicht lange genug fortgesetzt, so ist selbstverständlich das Wasser in den zuerst gefüllten Krügen geringhaltiger als in den später gefüllten, was bei einem nicht allein als Luxus-

getränk, sondern auch vielfach als Heilmittel benutzten Wasser am wenigsten der Fall sein darf.

Betrachtet man die Sache unter Berücksichtigung der eigenthümlichen Lage der Quelle, so erkennt man leicht, aus welchem Grunde das Wasser bei der Fassung so stark gestaut worden ist. Es geschah unzweifelhaft, damit man mit dem Pumpen des abfliessenden Wassers in die Lahn möglichst wenig Mühe hätte, denn bei niederem Wasserstande der Lahn fliesst das Wasser der Quelle, wenn man die unteren Abläufe verschliesst, aus dem oberen eben noch in die Lahn ab. Dieser Gesichtspunkt darf jedoch meiner Meinung nach bei einem so wichtigen Objecte, wie es die Fachinger Quelle darstellt, nicht in Betracht kommen.

Ich habe daher schon längst gerathen den Quellenabfluss erheblich tiefer zu legen, auch den weiten und offenen Brunnenschacht zu verwerfen, das Wasser in einem entsprechend weiten Rohre aufsteigen und durch Röhren abfliessen zu lassen, an denen dann das Füllgeschäft eben so wie bei dem Selterser Brunnen zu bewerkstelligen wäre. Man wird hierdurch ein mit Kohlensäure vollkommen gesättigtes, reichlich abfliessendes, in seinem Gehalte gleichmässiges und durch den Einfluss der Luft noch nicht verändertes Wasser erhalten, Vorzüge, welche so belangreich sind, dass sie die Mühe, etwas mehr Wasser als bisher in die Lahn pumpen zu müssen, oder die Kosten eines längeren und an einer tieferen Stelle in die Lahn mündenden Abflusscanales reichlich aufwiegen.

Ich lege, wie ich diess auch schon bei dem Selterser Brunnen hervorgehoben habe, bei Mineralquellen einen grossen Werth auf gleichmässigen Abfluss. Werden die Quellen dagegen, wie es gegenwärtig noch in Fachingen geschieht, bald fast ganz gestaut, bald wieder fast erschöpft, so ist stets zu befürchten, dass bei dem so wechselnden hydrostatischen Drucke sich Nebenabflüsse und Zuflüsse süssen Wassers bilden, — dass in Folge dessen das Wasser sich zuweilen trübt, und dass die Quelle zu verschiedenen Zeiten Wasser von verschiedener Qualität liefert.

In Folge meines schon 1857 in dieser Richtung abgegebenen Gutachtens ist eine Neufassung der Fachinger Quelle

zwar schon längst projectirt worden, ohne dass jedoch bis jetzt zur Ausführung geschritten werden wäre.

E. Vergleichung des Fachinger Mineralwassers mit dem Selterser und Geilnauer Wasser.

Da die drei berühmten, dem Lahngebiete angehörenden Säuerlinge, das Selterser, Fachinger und Geilnauer Mineralwasser, oft in Parallele gestellt werden, so gebe ich nachstehend eine Uebersicht ihrer Bestandtheile nach meinen neuesten Analysen, welche — da sie eine ganz gleiche Darstellung der Resultate bietet — die Vergleichung sehr erleichtert.

Es enthalten 1000 Gewichtstheile des Mineralwassers von:

	Selters	Fachingen	Geilnau
Kohlensaures Natron . .	0,873873	2,528883	0,749201
Kohlensaures Lithion . .	0,003130	0,004544	Spur
Kohlensaures Ammon . .	0,004690	0,001357	0,000888
Kohlensauren Baryt . .	0,000167	0,000246	0,000158
Kohlensauren Strontian .	0,002180	0,003105	Spur
Kohlensauren Kalk . . .	0,308226	0,434230	0,340592
Kohlensaure Magnesia . .	0,202190	0,378672	0,238255
Kohlensaures Eisenoxydul	0,003030	0,003784	0,027771
„ Manganoxydul	0,000510	0,006343	0,003347
Chlorkalium	0,017630	0,039764	—
Chlornatrium	2,334610	0,631975	0,036151
Bromnatrium	0,000909	0,000243	—
Jodnatrium	0,000033	0,000009	—
Schwefelsaures Kali . .	0,046300	0,047854	0,017623
Schwefelsaures Natron .	—	—	0,008532
Borsaures Natron . . .	Spur	0,000374	Spur
Salpetersaures Natron . .	0,006110	0,000963	Spur
Phosphorsaures Natron .	0,000230	Spur	0,000372
Phosphorsaure Thonerde .	0,000430	Spur	Spur
Suspendirte Ockerflöckchen	0,001561	—	—
Kieselsäure	0,021250	0,025499	0,024741
Summe	3,827059	4,107845	1,447631
Kohlensäure, mit den Carbonaten zu Bicarbonaten verbundene	0,610306	1,447304	0,597903
Kohlensäure, völlig freie .	2,235428	1,780203	2,786551
Stickgas	0,004088	Spur	0,015525
Summe aller Bestandtheile	6,676881	7,335352	4,847610

In Betreff der nur in ganz geringen Spuren vorhandenen Bestandtheile, welche in keinem der Wasser quantitativ bestimmt wurden, verweise ich auf die Zusammenstellung der Resultate bei den einzelnen Wassern.

Man erkennt aus der Uebersicht, wie sehr das Fachinger Wasser die beiden andern im Gehalte an kohlensaurem, oder eigentlich doppelt kohlensaurem, Natron übertrifft, auch der Gehalt an kohlensauren alkalischen Erden ist bedeutender als der der beiden andern, — sein Kochsalzgehalt ist ein mässiger, er steht zwischen dem weit bedeutenderen des Selterser Wassers und dem weit geringeren des Geilnauer Wassers in der Mitte, — im Gehalte an kohlensaurem Eisenoxydul steht es dem Selterser Wasser fast gleich, tritt aber dem daran weit reicheren Geilnauer Wasser gegenüber ganz zurück, während es dagegen im Gehalte an kohlensaurem Manganoxydul die anderen Quellen übertrifft, — die Armuth an schwefelsauren Alkalien theilt es mit den anderen, — im Gehalte an völlig freier Kohlensäure steht es den beiden andern Quellen nach, — im Gehalte an freier und halbgebundener Kohlensäure aber erreicht es fast das Geilnauer und übertrifft es das Selterser Wasser.

XLVII.

Notizen.

1) Neues Reagens für unterschwefligsaure Salze.

Die von C. Lea früher (dies. Journ. 95, 354) angegebene empfindliche Reaction auf Ruthenium ist natürlich auch umgekehrt ein feines Reagens auf unterschwefligsaure Salze und nachdem der Vf. jüngst die Empfindlichkeit genauer geprüft hat, empfiehlt er Ruthensesquichlorür als feines Reagens für Hyposulfite. Bei Anwesenheit von $^1/_{12000}$ unterschwefligsauren Natrons wird die Flüssigkeit deutlich roth, bei $^1/_{25000}$ lachsfarbig und hier hat die Reaction ihre praktische Grenze.

Da die neutralen verdünnten Ruthensesquioxydulsalze beim Kochen — was die Reaction erfordert — grosse Neigung zur Zersetzung haben, so empfiehlt der Vf. sie in der

gehörig verdünnten Lösung mit einigen Tropfen Salzsäure zum Sieden zu erhitzen, dann ammoniakalisch zu machen und sofort die auf Hyposulfit zu prüfende Lösung hinzuzufügen, indem man weiter kocht.

Es trägt zur Feinheit der Reaction wesentlich bei, dass die Lösung des Ruthensalzes verdünnt genug sei. Die mit Ammoniak übersättigte Lösung muss vor dem Zusatz des Hyposulfits entweder farblos oder doch nur blass olivenfarbig sein (Sill. Amer. Journ. [2] **44**, No. 131, p. 222).

[In der That ist die vorstehende Probe sehr empfindlich und wenn die Verdünnung unter $^1/_{4000}$ ist, erhält man eine schöne blassanilinrothe Färbung, die nach 3 Tagen noch unverändert in Intensität war. W.]

---

2) Kyrtolith, ein neues Mineral.

Mit diesem Namen belegt W. J. Knowlton (Sill. Amer. Journ. [2], **44**, No. 131) dasjenige Mineral, welches J. Cooke in Folge einer oberflächlichen Analyse (ib. No. 128) für Malakon ausgegeben hatte.

Der Vf. fand bei einer genaueren Analyse so grosse Abweichungen von Cooke's Zahlen, dass er das Mineral für ein neues hält und ihm wegen der starken Krümmung seiner Endflächen den obigen Namen (von *κυρτος* krumm abgeleitet) zugetheilt hat.

Der Kyrtolith kommt fast immer in derben Feldspath eingebettet vor, bisweilen in grösseren Zusammenhäufungen, bisweilen in einzeln vollkommen ausgebildeten Krystallen, letzteres namentlich an der Seeküste von Rockport, Mass., wo die Gänge der Einwirkung des Wassers ausgesetzt waren. Oft sind die Krystalle glänzend, aber ihr Bruch von matt braunrother Farbe. Spec. Gew. = 3,850 — 3,970.

Löthrohrverhalten: glüht blendend und verändert sich wenig in Farbe. Leicht in Borax löslich mit Eisenreaction, mit Phosphorsalz Kieselskelett.

Durch Schmelzen mit kohlensauren Alkalien zersetzt sich der Kyrtolith nur äusserst schwierig, auch bei Behandlung mit Schwefelsäure bei 210° C., dagegen vollständig durch

Schmelzen mit saurem Ammoniaksulfat oder Kalisulfat, am leichtesten mit Fluorammon. Letzteres wandte der Vf. für seine quantitativen Versuche an. Die Bestimmung des Wassers geschah durch Glühen in einem Platinrohr im Kohlensäurestrom. Die Aufschliessung von 1 wurde mit Ammoniaksulfat, die von 4 durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali und nachherige Behandlung mit Schwefelsäure und Fluorammon bewerkstelligt. Zinn und Kupfer fällte man durch Schwefelwasserstoff, Eisenoxyd mit Zirkonerde durch essigsaures Natron, letztere trennte man von einander nach Deville. Die Ceritoxyde wurden durch Oxalsäure, das Uranoxyd durch Ammoniak niedergeschlagen. Ob Eisen sich wirklich als Oxydul und Uran als Oxyd im Mineral findet, ist fraglich.

Die Zirkonerde war jedenfalls noch mit einer anderen Metallsäure verunreinigt, denn sie glühte sich im Wasserstoffstrom blau und ihre flusssaure Lösung wurde durch Zink, Natriumamalgam etc. purpurviolett. Aber eine Trennung von vermuthlich anwesender Titansäure oder Niobsäure hat der Vf. gar nicht versucht, wegen Mangel an Methoden.

Die Analyse ergab

	1.	2.	3.	4.
Kieselsäure	26,29	26,37 *)	26,48 *)	26.18
Zirkonerde	61,33	61,00	60,00	64,60
Ceritoxyde	2,24	1,80	2,19	1,40
Eisenoxydul	3,65	3,63	3,60	bei der Zr
Uranoxyd	—	1,94	2,83	1,40
Zinn und Kupferoxyd	0,35	0,70	0,35	0,41
Spuren von Mn, Mg und F	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren
Wasser	4,58	4,55	4,55	4,58
	98,44	100,00	100,00	98,97

3) Analyse eines Mineralwassers von Harrogate.

Die berühmte salinische Stahlquelle Montpellier in Harrogate ist späterhin nach den Analysen Hofmann's (dies. Journ. 64, 223) mit so seltsamen angeblichen Resultaten analysirt worden, dass S. Muspratt sich zu neuen Analysen bewogen fühlte. Er stellte fest, dass in jener Quelle weder kohlensaurer Baryt noch kohlensaurer Strontian enthalten

*) aus dem Verlust.

sei. Die im Jahre 1867 ausgeführte Analyse weicht von der Hofmann's aus dem Jahre 1854 so bedeutend ab, dass man an eine Aenderung in den Quellbestandtheilen denken muss.

Es sind in der Imperial-Gallone enthalten Grains

	1854 nach Hofmann	1867 nach Muspratt
$\dot{Fe}\ddot{C}$	2,790	3,719
$\dot{Ca}\ddot{C}$	—	21,011
$\dot{Mg}\ddot{C}$	41,796	2,074
NaCl	656,838	700,500
CaCl	159,278	168,450
MgCl	35,635	81,500
KCl	11,383	6,916
BaCl	—	6,364
$\ddot{Si}$	0,947	0,438
	908,667	991,032
$\dot{Mn}\ddot{C}$,SrCl,NH_3 .	Spuren	

In 1 Gallone waren

	1854	1867	
$\ddot{C}$	24,17	21,33	Kubikzoll
C_2H_4	2,40	2,74	„
O	0,51	0,77	„
N	6,48	5,92	„

(Chem. News. No. 389, 1867, p. 244.)

---

4) Die Methyl-, Aethyl- und Amylderivate des Orcins sind von V. de Luynes und A. Lionet untersucht worden (Compt. rend. t. 65, 213). Die Darstellung dieser Verbindungen wurde durch Zusammenbringen von krystallisirtem Orcin mit einem Gemisch von gleichen Aequivalenten Kali und Jodäthyl u. s. w. bewerkstelligt. Auf diese Weise haben die Vf. das Methylorcin $C_{14}H_7(C_2H_3)O_4$, das Aethylorcin $C_{14}H_7(C_4H_5)O_4$ und das Amylorcin $C_{14}H_7(C_{10}H_{11})O_4$ dargestellt. Die ersten beiden sind flüssige, syrupartige Körper, der dritte krystallisirt nach längerem Stehen aus der Flüssigkeit. Durch Einwirkung von 2 Aequivalenten des Gemisches aus Kali und dem Jodäther auf 1 Aequivalent Orcin haben die Vf. das Diäthylorcin $C_{14}H_6(C_4H_5)_2O_4$ und das Diamylorcin $C_{14}H_6(C_{10}H_{11})_2O_4$ dargestellt. Beide Körper sind von syrupartiger Consistenz; das Diäthylorcin destillirt ohne Zersetzung zwischen 240—250°. Nimmt man das Gemisch von

Jodäther mit Kali in grossem Ueberschuss, so erhält man endlich das Trimethylorcin $C_{14}H_5(C_2H_3)_3O_4$, das Triäthylorcin $C_{14}H_5(C_4H_5)_3O_4$ und das Triamylorcin $C_{14}H_5(C_{10}H_{11})_3O_4$. Das Trimethylorcin ist flüssig und destillirt unzersetzt bei 250°; das Triäthylorcin siedet bei 265°. Höhere Substitutionsproducte als die letztgenannten konnten selbst durch einen grösseren Ueberschuss von Jodäther mit Kali nicht erhalten werden. Aus allen diesen Verbindungen konnten das Orcin und der Alkohol nicht wieder dargestellt werden.

---

5) Ueber das Vorkommen von Columbit im Wolfram.

Phipson hat früher nachgewiesen, dass das Wolfram von verschiedenen Fundorten bald Niobsäure bald Tantalsäure eingeschlossen enthält und dass dieselben sich durch das Löthrohr nachweisen lassen, nachdem man die Hauptmasse des Eisens, Mangans und Wolframs entfernt hat. Neuerdings (Compt. rend. t. 65, p. 419) untersuchte er ein Stück Wolfram aus der Auvergne und fand darin eine reichliche Menge von Columbit nach folgendem Verfahren, das sich auf die Unzersetzbarkeit des Columbits durch Königswasser gründet. Etwa 20 Grm. aufs Feinste gepulvertes Wolfram wurden mit heissem Königswasser behandelt und aus dem Rückstand die Wolframsäure mittelst Ammoniak ausgezogen. Der Rest wurde von Neuem mit Königswasser und Ammoniak behandelt und diese Operationen so oft wiederholt, als Ammoniak aus dem Rückstand noch Wolframsäure auszog. Es blieb ein schwarzes Pulver zurück, aus einem Gemenge von Columbit mit Quarz bestehend, wie die Analyse ergab. Unter dem Mikroskop zeigte sich das Pulver aus eckigen unregelmässigen Bruchstücken eines Minerals von tief schwarzer Farbe und durchsichtigen Quarzkörnchen zusammengesetzt. Das schwarze, schwere, in vieler Hinsicht der Steinkohle ähnliche Pulver, gab vor dem Löthrohre alle Reactionen des Columbits, der, wie G. Rose gefunden hat, mit dem Wolfram isomorph ist.

XLVIII.

Ueber die Einwirkung des Wassers und verschiedener neutraler Salzlösungen auf Rohrzucker.

Von

Dr. W. L. Clasen.

Dass Rohrzucker unter Einwirkung des Wassers und der Wärme Molekularveränderungen erleide, welche den durch verdünnte Säuren hervorgebrachten gleichen, wurde zuerst von Soubeiran*) constatirt. Später zeigte Berthelot**) dass Rohrzucker mit wenig Wasser auf 100° C. erhitzt allmählich in Traubenzucker d. i. gährungsfähigen Zucker umgewandelt werde und dass diese Reaction durch das Beisein von Chlorcalcium und Chlorammonium bedeutend beschleunigt werde. Desgleichen bewies Maumené, dass Rohrzucker in Berührung mit kaltem, reinen Wasser allmählich in Traubenzucker übergehe***). Die ausführlichsten Untersuchungen über diesen Gegenstand verdanken wir Béchamp†), der sowohl den Einfluss des reinen Wassers als auch den verschiedener Salzlösungen auf Rohrzucker beobachtete. Béchamp erhielt fast dieselben Resultate, wie die vorerwähnten Forscher d. h. auch er konnte nachweisen, dass kaltes Wasser den Rohrzucker allmählich in Glykose umwandle, zugleich aber kam er zu dem höchst bemerkenswerthen Resultate, dass einige neutrale Salze diese Umwandlung völlig oder theilweise verhinderten. Béchamp kommt zu dem Schlusse, dass die Umwandlung des Rohrzuckers in Glykose hierbei wesentlich durch vor sich gehende *Schimmelbildung* bedingt werde. Meinen eigenen in Folgendem zu besprechenden Versuchen habe ich im Wesentlichen die Beobachtungen Béchamp's, auf die ich

*) Journ. de pharm. [3] **1**, 469 und dies. Journ. **27**, 281; Biot, Compt. rend. t. **16**, 528.

) Ann. de chim. et ph. **83, 106.

***) Transformation du sucre de canne par l'action de l'eau pure Compt. rend. t. **39**, 914.

†) Sur l'influence de l'eau pure etc. sur le sucre de canne. Compt. rend. t. **40**, 436; dies. Journ. **74**, 495 id. l. c. **69**, 433.

zurückkommen werde, zu Grunde gelegt; jedoch habe ich den Nachweis einer Molekularveränderung des Rohrzuckers, einer Umwandlung desselben in Fruchtzucker, zugleich auf andere und wohl sicherere Weise zu liefern versucht. Béchamp beschränkt sich nämlich darauf, aus der verminderten Drehung der Polarisationsebene die Veränderung zu beweisen, und da einige seiner Salzlösungen zwar eine Verminderung der Drehung, jedoch eine fast constante bewirken, so glaubt er hieraus nicht auf Fruchtzuckerbildung, sondern auf eine ähnliche rotationsvermindernde Verbindung dieser Salze mit Rohrzucker schliessen zu müssen, wie solche früher von Biot zwischen Weinsäure und Borsäure und Zucker und ganz neuerdings von Sostmann*) für ätzende Alkalien und Zucker nachgewiesen worden ist. Von der Fruchtzuckerbildung überzeugte ich mich ausser durch die beobachtete Verminderung der Drehung auch namentlich bei jedem Versuche durch den Nachweis der Fähigkeit der betreffenden Zuckerlösung die Fehling'sche alkalische Kupferlösung zu reduciren. Jedenfalls ist hierdurch falls eine Reduction eintritt, sicher festgestellt, dass wirklich eine Molekularveränderung des Rohrzuckers stattgefunden habe. Zugleich untersuchte ich Zuckerlösungen mit und ohne Salzzusatz nicht nur nach dem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur, sondern auch auf ihre Reductionsfähigkeit nach dem Erhitzen.

In keinem Falle aber wurden die Versuche von mir so lange ausgedehnt wie von Béchamp. Dieser liess die Zuckerlösungen 9 — 17 Monate lang stehen und untersuchte sie von Zeit zu Zeit. Hierbei ist eine Schimmelbildung unvermeidlich und es ist alsdann nicht mehr zu entscheiden, ob durch den reinen Einfluss des Wassers und der Salze der Zucker invertirt worden, oder ob die gebildeten Pilze als Ferment gewirkt haben. Das Maximum der Dauer meiner Versuche betrug fünf Tage und war hierbei von einer Schimmelbildung durchaus Nichts zu bemerken. Nur so schien es mir möglich ein Resultat zu erhalten, welches nicht beeinflusst sei durch die namentlich bei Zuckerlösungen so rasch vor sich gehende

*) Zeitschr. f. Rübenzuckerfabr. **16**, 272.

Pilzbildung. Auf Grund dieser Versuche komme ich dann zu dem Schlusse, dass sich Rohrzucker bei Gegenwart reinen Wassers sowie einiger Salzlösungen allmählich in Fruchtzucker umwandle und zwar nicht in Folge einer Schimmelbildung, sondern wahrscheinlich in Folge einer ähnlichen Reaction, wie die der verdünnten Säuren auf Zucker ist.

Ich führe zunächst kurz Béchamp's Versuche an, um die Resultate seiner sowie meiner eigenen später folgenden Beobachtungen unmittelbar vergleichen zu können.

Béchamp's Versuche.

Die erste Notiz Béchamp's über seine Beobachtungen erschien 1855. Dieselbe beschränkte sich damals auf die Untersuchung des reinen Wassers und des Zinkchlorid und Chlorcalium enthaltenden Wassers auf Rohrzucker. Die Grösse der Drehung wurde mittelst eines Soleil'schen Saccharometers bei 200 Mm. Röhrenlänge gemessen.

16,365 Grm. Kandis in 100 C.C. nachstehender Flüssigkeit gelöst	Drehung der Polarisationsebene					
	16. Mai 1854 15° C.	17. Mai 16° C.	20. Mai 16° C.	15. Juni 18° C.	20. Aug. 21° C.	5. Febr. 1855 4,5° C.
Destillirtes Wasser .	23,88	23,47	22,85	22,39	17,28	7,80
Zinkchlorid	22,32	22,20	22,10	22,14	22,27	22,28
Chlorcalcium . . .	22,34	22,15	22,10	22,08	22,14	22,28
Desgl.	22,34	22,13	22,17	22,25	22,22	22,29

Die ausführliche Abhandlung Béchamp's über diesen Gegenstand erschien 1859. In dieser berichtet er über drei Versuchsreihen, welche von ihm über den Einfluss des reinen Wassers und verschiedener Salzlösungen auf Rohrzucker angestellt worden sind. Die erste ist die bereits angeführte. In der zweiten Versuchsreihe sucht Béchamp den möglichen Einfluss des Schimmels durch Zusatz von arseniger Säure, Quecksilberchlorid und Kreosot zu verhindern. Nach diesen Versuchen verhindern Körper, welche die Schimmelbildung verhindern, auch die Verminderung des Drehungsvermögens. In der dritten Versuchsreihe wurde ausgekochtes und vor dem Zutritt der atmosphärischen Luft bewahrtes Wasser ange-

wendet. Es entwickelte sich kein Schimmel und das Rotationsvermögen änderte sich nicht.

Alle die Versuche Béchamp's, wo sich Pilzbildungen zeigten und das sind die meisten, lassen uns über den Einfluss des betreffenden Salzes auf Rohrzucker im Unklaren, da mit dem Polarisationsapparat nicht nachgewiesen werden kann, ob nicht schon vor Eintritt der Pilzbildung eine Veränderung der Zuckerlösung begann, die dann nur durch die Pilzfermentation vollendet wurde.

Das Hauptresultat Béchamp's ist, dass kaltes Wasser den Rohrzucker nicht verändere, dass vielmehr eine solche Veränderung *blos* die Folge einer als Ferment wirkenden Pilzbildung sei.

Eigene Versuche.

Ueber die Untersuchungsmethode sowie über die Beschaffenheit der Reagentien bemerke ich Folgendes. Als Rohrzucker diente gute Raffinade, deren Gehalt an chemisch reinem Zucker vorher ermittelt wurde. Die Zuckerlösungen wurden durchschnittlich ungefähr 10procentig gewählt, die angewendeten Salze wurden nur in sehr geringen Mengen zugesetzt um möglichst ein Verhältniss darzustellen, wie es in den Rübensäften vorkommt*). Als Normalmenge wurde auf 100 C.C. Zuckerlösung 0,2 Grm. Gyps angewendet und die andern Salze in einer dem Gyps äquivalenten Menge zugesetzt. Die Bestimmung des Zuckers geschah mittelst eines revidirten Ventzke-Soleil'schen Polarisationsapparates, welcher bei Anwendung von 200 Mm. langen Röhren und einer Lösung, welche in 100 C.C. 26,048 Grm. chemisch reinen Rohrzucker enthält, 100 Grad Rechtsdrehung angiebt.

Die veränderten Zuckerlösungen wurden auf ihre Reaction auf Lakmuspapier geprüft. Die Veränderung derselben wurde sowohl mittelst des Polarimeters, als auch namentlich durch ihre Reaction auf Fehling's alkalische Kupferlösung untersucht. Zu diesem Zwecke wurden ca. 5 Grm. der zu un-

*) Es ist diess dadurch motivirt, dass die Untersuchungen zugleich Aufschluss über das Verhalten der Salze beim praktischen Rübenzuckerfabrikbetriebe geben sollten.

tersuchenden Lösung auf etwa 100 C.C. verdünnt und zwei Stunden lang mit 10 C.C. einer Fehling'schen Lösung, von der 1 C.C. = 0,005 Grm. Traubenzucker entsprach, bei 70 — 80° C. erhitzt. Das ausgeschiedene Kupferoxydul wurde mittelst eines sehr verdünnten Chamäleons titrirt. Der durch die Reduction gefundene veränderte Zucker wurde auf wasserfreien Traubenzucker $C_{12}H_{12}O_{12}$ berechnet. Die angewendete Raffinade wurde vorher stets mit Fehling'scher Lösung auf einen etwaigen Gehalt an invertirtem Zucker untersucht. Nur wenn sich nach zweistündigem Erhitzen der blauen Lösung durchaus keine Reduction des Kupferoxyds bemerken liess, wurde der Zucker zu den Versuchen für brauchbar befunden. Bei der Angabe der Polarisationsgrade wurde das Mittel von 3 aufeinanderfolgenden gutstimmenden Beobachtungen genommen. Der Beobachtungsfehler betrug nach verschiedenen Versuchen 0,1 bis 0,2°.

Im Ganzen wurden drei Versuchsreihen angestellt und bei diesen sowohl bei gewöhnlicher Temperatur als beim Erhitzen auf verschiedene Temperaturen beobachtet. Die Einwirkung wurde nie länger als 5 Tage fortgesetzt, weil nach dieser Zeit stets eine Schimmelbildung begann. Bei den angeführten Versuchen wurde eine solche nie bemerkt.

Erste Versuchsreihe.

Die angewendete Raffinade zeigte im Polarimeter 98,5 p.C. $C_{12}H_{11}O_{11}$, der Rest erschien als Wasser. Beim Verbrennen des Zuckers zeigte sich kein wägbarer Rückstand. Die Lösung des Zuckers wurde bei gewöhnlicher Temperatur bewirkt. Von diesem Zucker wurden 100 Grm. in Wasser zu 1000 C.C. Flüssigkeit gelöst. Die Untersuchung der Lösung ergab:

Polarisationsgrade		Procente Zucker		Differenz
Ber.*)	Gef.	Ber.	Gef.	
37,81	37,7	9,49	9,46	0,03

Zu jedem Versuche wurden nun 100 C.C. dieser Lösung verwendet und die an der Luft gestandene Lösung vor der Untersuchung wieder genau auf 100 C.C. ergänzt. Die Lö-

*) Nach dem Ansatze:

$$26,048 : 100 = 9,85 : x.$$

sungen wurden in gleich grossen Bechergläsern lose mit Fliesspapier bedeckt der Luft ausgesetzt. Die Versuche dieser Reihe theilen sich nach der Dauer und Art der Einwirkung in drei Gruppen:

1) Untersuchung der reinen Lösung sofort nach der Darstellung.

2) Untersuchung der Lösung nach dreitägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur.

Hierzu wurden verwandt

a) reine Lösung,

b) reine Lösung mit Gyps,

c) reine Lösung mit Gyps und Salmiak *).

3) Untersuchung der Lösung nach fünftägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur und darauf folgendes 3—4stündiges Erhitzen im Wasserbade bei 70⁰ R. unter Ersetzen des verdampfenden Wassers. Die Zusammensetzung der verwendeten Lösungen war dieselbe wie unter 2) b und c.

Ich lasse die Resultate dieser Versuchsreihe hier übersichtlich folgen:

	a			b	c	d	e	f
	Reine Lösung sofort nach der Darstellung			100 C.C. reine Lösung	100 C.C. + 0,2 Grm. $Ca\dddot{S}$	100 C.C. + 0,2 Grm. $Ca\dddot{S}$ + 0,157 Grm. NH_4Cl	100 C.C. + 0,2 Grm. $Ca\dddot{S}$	100 C.C. + 0,2 Grm. CaO,SO_3 + 0,157 Grm. NH_4Cl
	Berechnet	Gefunden	Differenz	3 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen			Nach 5tägigem Stehen 3 Stunden bei 70⁰ R. erhitzt	
Reaction	neutral			neutral	neutral	neutral	neutral	schwach sauer
Polarisation	37,81	37,7	0,11	37,7	37,8	37,8	37,5	34,6
Rohrzucker p.C.	9,49	9,46	0,03	9,46	9,49	9,49	9,41	8,72
Invertzucker p.C.	0,00	0,00	—	0,025	0,000	0,000	0,021	0,454

Zu d ist zu bemerken: der zu diesem Versuche verwendete Gyps war schwefelcalciumhaltig, daher auch anfangs

*) Zu dieser Combination veranlasste die von Stammer (Dingl. polyt. Journ. **161**, 139) gemachte Beobachtung, dass man durch getrenntes Kochen von einer gyps- und einer chlorammoniumhaltigen Zuckerlösung neutrale Lösungen, durch Vermischen beider und erneutes Kochen binnen Kurzem eine stark saure Lösung erhält.

eine schwache Schwefelwasserstoffentwickelung, sowie eine geringe alkalische Reaction wahrgenommen werden konnte. Nach kurzem Kochen der Flüssigkeit wurde jedoch die Reaction erst neutral, dann schwach sauer (Stammer).

Zweite Versuchsreihe.

Die benutzte Raffinade, die ganz wie in der ersten Versuchsreihe geprüft und angewendet wurde, zeigte einen Zuckergehalt von 99,1 p.C. Sie enthielt keinen Traubenzucker und hinterliess beim Verbrennen keinen Rückstand. Eine Lösung von 100 Grm. dieses Zuckers in 1000 C.C. Wasser ergab:

Polarisationsgrade		Procente Zucker		Differenz
Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	
38,05	38,0	9,55	9,54	0,01

Die Versuche dieser Reihe wurden mit Ausnahme des Controlversuchs e in der Weise angestellt, dass 100 C.C. der Lösung sogleich nach der Darstellung unter den oben angegebenen Vorsichtsmaassregeln 3—4 Stunden lang bei 70 bis 80° R. erhitzt wurden, um zu sehen, ob sich in diesem Falle eine ähnliche Zersetzung zeigte, wie in den Lösungen, welche nach 5tägigem Stehen bei dieser Temperatur erhitzt wurden (Vers. I, e, f). Zur Untersuchung kamen

1) reine Lösung,
2) „ „ + Gyps,
3) „ „ + Gyps und Salmiak,
4) „ „ + Chlornatrium,
5) „ „ + Gyps und Chlornatrium.

Die Resultate sind folgende:

	a Reine Lösung sofort nach der Darstellung			b	c	d	e	f	g
	Berechnet	Gefunden	Differenz	100 C.C. reine Lösung	100 C.C. + 0,2 Grm. $Ca\dddot{S}$	100 C.C. + 0,2 Grm. $Ca\dddot{S}$ + 0,157 Grm. NH_4Cl	100 C.C. reine Lösung 3 Tage bei gewöhnlicher Temperatur	100 C.C. + 0,172 Grm. NaCl	100 C.C. + 0,172 Grm. NaCl + 0,2 Grm. $Ca\dddot{S}$
				Sogleich 3 Stunden lang bei 70° R. erhitzt				Sogleich 3 Stunden bei 70° R. erhitzt	
Reaction . .	neutral			neutral	neutral	schwach sauer	neutral	neutral	neutral
Polarisation .	38,05	38,0	0,05	38,0	37,9	36,6	38,0	37,9	37,5
Rohrzucker p.C.	9,55	9,54	0,01	9,54	9,51	9,20	9,54	9,51	9,41
Invertzucker p.C.	0,00	0,00	—	0,000	0,000	0,080	0,021	0,000	Spur

Dritte Versuchsreihe.

Die Raffinade zeigte eine Drehung entsprechend einem Zuckergehalte von 99,25 p.C. Traubenzucker und Asche = 0. Die Lösung enthielt:

Polarisationsgrade		Procente Zucker		Differenz
Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	
38,1	38,0	9,56	9,54	0,02

Zur Untersuchung gelangten:

1) Lösungen, nachdem sie 3 Tage bei gewöhnlicher Temperatur gestanden hatten und zwar
   a) reine Lösung,
   b) reine Lösung + salpetersaures Kali,
   c) reine Lösung + schwefelsaure Magnesia.

2) Lösungen, welche nach 5tägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur 3—4 Stunden lang bei 70° R. erhitzt worden waren
   a) reine Lösung + salpetersaures Kali,
   b) reine Lösung + schwefelsaure Magnesia.

	a			b	c	d	e	f
	Reine Lösung sofort nach der Darstellung			100 C.C. reine Lösung	100 C.C. + 0,297 Grm. KO,NO_5	100 C.C. + 0,176 Grm. MgO,SO_3	100 C.C. + 0,297 Grm. KO,NO_5	100 C.C. + 0,176 Grm. MgO,SO_3
	Berechnet	Gefunden	Differenz	3 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen			Nach 5tägigem Stehen 3 Stunden bei 70⁰ R. erhitzt	
Reaction . .	neutral			neutral	neutral	neutral	neutral	neutral
Polarisation .	38,1	38,0	0,1	37,9	37,9	38,0	37,6	37,6
Rohrzucker p.C.	9,56	9,54	0,02	9,51	9,51	9,54	9,44	9,44
Invertzucker p.C.	0,00	0,00	—	0,020	0,000	0,002	0,038	0,013

Fassen wir die Resultate dieser drei Versuchsreihen zusammen, so kommen wir zu folgenden Schlussfolgerungen:

I. Rohrzucker wird durch reines Wasser bei gewöhnlicher Temperatur *ohne Eintreten einer bemerkbaren Pilzbildung* allmählich in Glykose übergeführt. Durch mehrstündiges Erhitzen einer verdünnten Rohrzuckerlösung sofort nach der Darstellung bei einer dem Siedepunkte des Wassers nahen Temperatur tritt *keine* Molekularveränderung des Zuckers ein.

II. Einige Salze verhindern bei gewöhnlicher Temperatur die Bildung von Glykose, so z. B. Gyps, Gyps und Chlorammonium, salpetersaures Kali, während andere, z. B. schwefelsaure Magnesia, dieselbe nicht vollständig zu verhindern vermögen, jedoch die Einwirkung des Wassers zu schwächen scheinen.

III. Werden mit gewissen Salzen versetzte Rohrzuckerlösungen nach mehrtägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur einige Stunden bei 70° R. erhitzt, so tritt gewöhnlich eine verhältnissmässig starke Umsetzung des Rohrzuckers in Glykose ein, so bei Gyps, salpetersaurem Kali und schwefelsaurer Magnesia. — Die stärkste Einwirkung auf den Zucker zeigte hierbei Gyps und Chlorammonium zugleich enthaltendes Wasser, wobei gleichzeitig in Folge der Bildung eines sauren Salzes (da sich Ammoniak verflüchtigt) die Zuckerlösung schwach saure Reaction annahm.

IV. Mit Salzen versetzte Rohrzuckerlösungen, welche *sofort nach ihrer Darstellung* mehrere Stunden bei 70° R. erhitzt wurden, zeigten nur in dem einen Falle der Combination von Gyps mit Chlorammonium eine Glykosebildung; *keine* Einwirkung dagegen zeigten reines Wasser, Gyps, Chlornatrium, Chlornatrium und Gyps.

V. Es scheint demnach die Annahme Béchamp's bewiesen zu sein, dass einige Salze durch *„persönlichen“* Einfluss, wie er es nennt, ohne Bildung von Schimmel den Rohrzucker in Glykose umzusetzen vermögen. Jedoch ist bei kurzer Einwirkung solcher Lösungen es nicht möglich, den Nachweis der Umsetzung des Rohrzuckers mit dem Polarisator zu liefern, da die Beobachtungsfehler des Instruments grösser sind, als die Mengen entstandener Glykose. Daher kann die Anwesenheit so geringer Mengen veränderten Zuckers mit Sicherheit nur durch die Reduction der Fehling'schen alkalischen Kupferlösung bewiesen werden.

VI. Die Einwirkung des reinen Wassers und der Salzlösungen auf den Rohrzucker darf nie länger als einige Tage ausgedehnt werden, weil man sonst nicht mit Sicherheit auf den Ausschluss einer Schimmelbildung rechnen kann.

VII. Vorstehende Versuche scheinen demnach gegen die

Annahme Béchamp's zu sprechen, dass bei gewöhnlicher Temperatur Rohrzucker in rein wässeriger Lösung *nur* in Folge einer Fermentation durch entstandene Mycotyledonen allmählich in Fruchtzucker umgewandelt werde. Solche Zuckerlösungen enthalten vielmehr *vor* dem Eintritt jeder Schimmelbildung bereits kleine, allerdings mit dem Polarisator nicht bemerkbare Mengen von Glykose. Die Umbildung des Rohrzuckers wird wahrscheinlich nicht durch eine wahre Gährung und durch Entwickelung einer Säure unmittelbar nach entstandenem Ferment eingeleitet, da alle reinen Zuckerlösungen, nachdem sie drei Tage bei gewöhnlicher Temperatur gestanden hatten (Versuch I b, II c, III b). sich gegen das empfindlichste Lakmuspapier vollkommen neutral verhielten und doch durch die in ihnen nachweisbare Glykose bewiesen, dass die Umbildung eingeleitet sei. — Wir müssen demnach dem Wasser in diesem Falle dieselbe Rolle zuschreiben, welche verdünnte Säuren bei ihrer Einwirkung auf Rohrzucker spielen.

VIII. Ob der bei diesen Zersetzungen sich bildende Invertzucker wirklich $C_{12}H_{12}O_{12}$ ist, lässt sich vor der Hand nicht entscheiden, da ausser Fruchtzucker viele andere Kohlenhydrate die Fähigkeit haben, die Fehling'sche alkalische Kupferlösung zu reduciren.

XLIX.

Vorläufige Mittheilung über die Metapectinsäure aus Zuckerrüben.

Von

C. Scheibler.

Seit längerer Zeit mit dem Studium der organischen Körper, welche neben dem Zucker im Safte der Runkelrüben enthalten sind, beschäftigt, habe ich auch die Untersuchung einiger der Klasse der sog. Pectinkörper angehörenden Stoffe unternommen, hauptsächlich um das Verhalten sowie den störenden Einfluss, den sie bei der Zuckerfabrikation ausüben,

näher kennen zu lernen. Da diese Untersuchungen vornehmlich praktische Endziele verfolgen sollten, so hatte ich dieselben zunächst auf solche Pectinkörper gerichtet, welche, wenn einmal in den Zuckersäften enthalten, durch die bisherigen Hülfsmittel der Zuckerfabrikation aus denselben nicht mehr zu entfernen sind, die also namentlich durch Aetzkalk bei der sog. Scheidung nicht als Kalksalze gefällt werden. Hierher gehört nun besonders die Säure, welche zuerst von Fremy*) beschrieben und Cellulosesäure (*Acide cellulique*) genannt, dann aber später als Metapectinsäure erkannt wurde. Ich verfuhr, um diese Säure zu erhalten, ähnlich wie Fremy, doch so, dass ich das Mark (Rübenpresslinge oder Diffusions-Schnittlinge) mit Kalkmilch auf dem Wasserbade erhitzte, das gebildete Kalksalz, ohne vorgängige Abscheidung mittelst Alkohol, sofort durch kohlensaures Ammoniak, statt durch Oxalsäure zerlegte und die ammoniakalisch gemachte Lösung dann mit basisch essigsaurem Blei fällte etc. und die mit Schwefelwasserstoff abgeschiedene Säure durch Behandeln mit kalkfreier Thierkohle von geringen Mengen Farbstoff befreite.

Die von Fremy angegebenen Eigenschaften der Metapectinsäure kann ich bestätigen, bis auf die Angabe, dass das neutrale oder basisch essigsaure Blei in den Lösungen der metapectinsauren Alkalien Niederschläge erzeuge, welche nach meinen Versuchen in neutralen Lösungen nicht erfolgen, sondern erst auf Zusatz von Ammoniak. Ausserdem kann ich folgende neue Eigenschaften angeben, welche namentlich für die Praxis der Zuckerfabrikation von grossem Interesse sein dürften.

Die Metapectinsäure besitzt, trotzdem sie eine starke Säure ist, keinen sauern, sondern nur einen faden Geschmack, wie der einer Gummilösung ist; sie krystallisirt nicht, zeigt bei stärkerer Concentration eine klebrige schleimige Beschaffenheit und trocknet schliesslich zu einer farblosen zersprungenen Masse ein. Sie besitzt in ihren Lösungen ein specifisches Gewicht, welches nahezu gleich ist dem specifischen

*) Compt. rend. t. **48**, 202 und **49**, 561; auch Chem. Centralbl. 1850, S. 4.

Gewichte von Zuckerlösungen desselben Procentgehalts, so dass wesentliche Fehler in der aräometrischen Bestimmung der Trockensubstanz von Zuckersäften, welche man aus den für Zucker berechneten Tabellen ableitet, durch die Anwesenheit von Metapectinsäure nicht bedingt werden.

Eine hervorragende und praktisch sehr wichtige Eigenschaft der Metapectinsäure ist ihr Vermögen, die Ebene des polarisirten Lichtes stark zu drehen. Dies Drehungsvermögen ist stärker als das des Rohrzuckers, nur in entgegengesetzter Richtung und zwar dreht 1 Theil Metapectinsäure so stark nach links, dass dadurch $1^1/_3$ Theile des rechtsdrehenden Rohrzuckers optisch neutralisirt werden. Das Drehungsvermögen der Säure bleibt unverändert, wenn man die Lösung derselben mit Alkalien oder alkalischen Erden neutral oder alkalisch macht, es ändert sich jedoch, sobald man sie mit starken organischen oder Mineralsäuren einige Zeit erhitzt; es nimmt alsdann schnell ab, erreicht Null und geht in Rechtsdrehung über, die ihr Maximum erreicht hat, wenn die Drehungsgrösse nach rechts der ursprünglichen Linksdrehung nahezu gleich ist. Gleichzeitig mit dieser Umkehrung des Drehungsvermögens bei der Einwirkung von Säuren auf die Metapectinsäure hat dieselbe eine völlige Umwandlung erlitten, denn während die ursprüngliche Säure auf alkalische weinsaure (Fehling'sche) Kupferlösung ohne nennenswerthe Einwirkung ist, scheidet sie nach der Behandlung mit Säuren erhebliche Quantitäten von Kupferoxydul damit aus. Man findet bei näherer Untersuchung, dass sie eine Spaltung in eine rechtsdrehende Zuckerart und eine andere organische Säure (die von Bleisalzen gefällt wird) erfahren hat, wonach die Metapectinsäure also der Klasse der Glykoside angehört. Der durch Spaltung entstandene rechtsdrehende Zucker (Pectinzucker) krystallisirt in schönen langen zerbrechlichen Prismen und ist nicht mit Traubenzucker identisch. Man gewinnt und trennt denselben von der gleichzeitig entstehenden neuen Säure in folgender Weise: Die durch längeres Erhitzen auf dem Wasserbade mit verdünnter Schwefelsäure behandelte Lösung der Metapectinsäure wird mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, der schwefelsaure Baryt abfiltrirt und das Filtrat

zu einem dünnen Syrup verdampft. Versetzt man diesen mit dem doppelten bis dreifachen Volum 90 proc. Alkohol, so fällt das Barytsalz der durch Spaltung entstandenen Säure als flockiger Niederschlag aus, während der Zucker gelöst bleibt, der dann nach Entfernung des Alkohols durch Destillation und Eindampfen der Lösung zum Syrup nach kurzem Stehen bald krystallisirt. Ich bin mit der näheren Untersuchung dieses Zuckers, sowie der neben demselben entstehenden Säure beschäftigt, und indem ich mir weitere Mittheilungen vorbehalte, will ich schliesslich nur kurz einige aus vorstehenden Thatsachen sich ergebende Folgerungen andeuten.

Man vermuthet seit lange, dass die optische Bestimmung des Zuckers in Rübensäften unter Umständen mit Fehlerquellen behaftet ist, und Bodenbender*) hat in neuerer Zeit auf die bemerkenswerthe Erscheinung aufmerksam gemacht, dass der im Laufe des Winterbetriebes einer Zuckerfabrik aus den optischen Bestimmungen sich ergebende Zuckerverlust den direct ermittelten anfangs um 0,4 bis 0,7 p.C. vom Gewicht der verarbeiteten Rüben überstieg, sich dann verringerte, und dass in der letzten Winterhälfte dann der entgegengesetzte Fall eintrat, indem 0,3 bis 0,6 p.C. Zuckerüberschuss sich ergaben. Diese Erscheinung findet ihre ungezwungene Erklärung, wenn man annimmt, dass mit dem Lagern der in Mieten aufbewahrten Rüben die anfangs unlösliche Pectose des Rübenzellgewebes in lösliche linksdrehende Metapectinsäure sich umändert, die dann mit in den Saft übergeht und die Zuckerbestimmung zu klein ausfallen lässt.

Man weiss ferner, dass die Säfte der durch längere Aufbewahrung veränderten, sog. „alterirten“, Rüben Kupferlösung zu reduciren vermögen, was gesunde Säfte frischer Rüben nicht thun. Es hat sich hierbei wahrscheinlich ein Theil der erzeugten Metapectinsäure unter Bildung des vorhin erwähnten Zuckers gespalten.

Es ist ferner bekannt, dass die optische Zuckerbestimmung unter Anwendung der Inversionsmethode bei Rübensäften und Syrupen völlig unbrauchbare, mitunter sogar durchaus confuse

*) Zeitschrift des Vereins für Rübenzucker-Industrie 17, 482.

Resultate ergiebt, was nunmehr erklärlich ist, denn bei Anwesenheit von Metapectinsäure setzt sich die Rechtsdrehung vor der Inversion zusammen aus dem im Ueberschusse vorhandenen rechtsdrehenden Rohrzucker und der linksdrehenden Metapectinsäure, nach der Inversion aber ist die Grösse der Linksdrehung gleich der Differenz der Drehungen des linksdrehenden Invertzuckers und des durch Spaltung entstandenen Pectinzuckers. Hiermit in vollkommenster Uebereinstimmung stehen die in jüngster Zeit von Landolt *) gemachten Erfahrungen über die Inversionsmethode, dass in den Syrupen und Melassen der Rübenzuckerfabriken das Vorkommen solcher Stoffe, welche zunächst Linksdrehung und nach der Inversion wahrscheinlich Rechtsdrehung zeigen, mit Nothwendigkeit anzunehmen sei. Auch muss in solchen Fällen die Zuckerbestimmung mittelst Kupferlösung zu hohe Zahlen liefern, da nicht allein der aus dem Rohrzucker entstandene Invertzucker, sondern auch der durch Spaltung erzeugte Pectinzucker an der Ausscheidung von Kupferoxydul Theil nimmt, was denn auch die Landolt'schen Bestimmungen ebenfalls ergeben haben.

Die Entstehungsweise der Metapectinsäure lässt die Wichtigkeit erkennen, dass der in den Zuckerfabriken zur Verarbeitung kommende Saft möglichst frei von Rübenzellfasern (Pülpe) sei, denn diese würden bei dem Aufkochen des Saftes mit Kalk (bei der sog. Scheidung) Veranlassung geben zur Bildung löslicher metapectinsaurer Kalkerde, die nicht mehr aus den Säften zu entfernen ist. Diess zu vermeiden oder auf ein Minimum zu verringern, wird der Technik nicht schwer werden, und die in neuerer Zeit in Aufnahme gekommene Saftgewinnung mittelst Osmose (Diffusions-Verfahren) zeichnet sich vor andern Methoden dadurch aus, dass sie die letztgedachte Bildung von Metapectinsäure völlig ausschliesst, diese Säure also nur in Folge der Verarbeitung alterirter Rüben in Diffusionssäften auftreten kann.

Ich habe bisher vergeblich nach einem Verfahren oder

*) Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleisses in Preussen. Jahrg. 1867, S. 103; dies. Journ. 103, 1.

einem Reagens gesucht, um die Metapectinsäure in den Producten der Rübenzuckerfabrikation direct nachzuweisen, kann dagegen aber ein Merkmal angeben, aus welchem sich mit ziemlicher Sicherheit auf die Anwesenheit von Metapectinsäure-Salzen schliessen lässt. Bekannt ist, dass die verschiedenen Producte der Zuckerfabriken sich bisweilen durchaus nicht mittelst basisch essigsaurer Bleilösung klären lassen, wie es als vorgängige Operation bei der optischen Zuckerbestimmung erforderlich ist. Diess hat wahrscheinlich seinen Grund in der Anwesenheit metapectinsaurer Salze, denn als ich wiederholt die Lösungen von Füllmassen und Rübenrohzucker, die sich vortrefflich klären und in wenigen Minuten vom Bleiniederschlage abfiltriren liessen, absichtlich mit einer nur geringen Menge Metapectinsäure versetzte, war die Klärung nicht mehr möglich; der vom Niederschlage ablaufende Saft war trübe opalisirend, und es dauerte Stunden, bevor einige Cub.-Cent. Saft durchfiltrirten, ganz so wie diess zum Verdruss des Experimentirenden in der Praxis oft genug vorkommt.

Die Thatsache, dass die Metapectinsäure zu den Glykosiden zählt, dürfte Aufschluss geben über die Natur und Constitution der bisher mit so geringen Erfolgen studirten Pectinkörper überhaupt, sowie auch in pflanzenphysiologischer Beziehung Beachtung verdienen, da wir wissen, dass mit dem Auftreten des Zuckers in reifenden Früchten die Pectinkörper ihrer Menge nach abnehmen, dass also wahrscheinlich dieselben als die Muttersubstanzen, aus welchen der Zucker hervorgeht, angesehen werden müssen. Diese und ähnliche wichtige Fragen hoffe ich bald auf Grund weiterer bereits in Angriff genommener Versuche eingehend erörtern und mit den analytischen Daten belegen zu können.

L.

Ueber die Bildung von Ellagsäure aus Gallussäure.

Von

Dr. Julius Löwe.

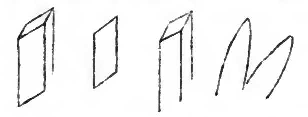
In meiner Arbeit: über die Umwandlung der Gallussäure in Gerbsäure, dies. Journ. 102, 111, sprach ich die Vermuthung aus, dass gleichzeitig eine theilweise Bildung von Ellagsäure bei Oxydation der Gallussäure mittelst Silberlösung stattfinde. Fortgesetzte Versuche, deren Resultate, was die Gerbsäure anbetrifft, ich einer späteren Mittheilung vorbehalte, haben meine Ansicht in einzelnen Prüfungen bestärkt, ohne dass ich jedoch auch hier selbst bei 70—80 Grm. in Angriff genommener Gallussäure soviel des Körpers erhalten hätte, um nach Reinigung die Identität desselben mit der Ellagsäure durch die Elementar-Analyse festzustellen. Bei Ueberlegung des Grundes über dieses schwankende und geringe Auftreten dieser genannten Säure musste ich mir allerdings sagen, dass der Weg zur Bildung von Ellagsäure minder durch die Anwendung der leicht reducirt werdenden Oxyde des Silbers oder Quecksilbers hier angezeigt ist, indem die Ellagsäure ja selbst sich nicht inactiv gegen den Sauerstoff der beiden genannten Oxyde verhält, welche Ansicht der Versuch vollständig unterstützte, als ich reine in Wasser suspendirte Ellagsäure beim Siedepunkt des Wassers mit reinem Silberoxyd behandelte, denn es bildete sich nämlich hierbei unter Dunklung des Silberoxyds und sichtbarer Gasentwickelung eine gelbliche Lösung, in welcher das reducirte Silber nebst dem Antheile des überschüssigen Oxyds so fein vertheilt war, dass es selbst bei Anwendung des besten Papiers nicht gelang, durch Filtration die wässerige Lösung von dem Antheile des Metalls und Oxyds zu trennen. Erst als die Lösung im Wasserbade verdampft und der feste Rückstand mit 90 p.C. Weingeist extrahirt wurde, resultirte eine gelbliche Lösung, welche beim Verdampfen einen amorphen hellgelben gummiartigen Rückstand hinterliess, der Leim wie Alkaloide fällte. Da es mir bei dem häufigen Auftreten von Ellagsäure

in gerbstoffhaltigen Materialien nicht ohne Bedeutung schien, die Beziehungen zu ermitteln, welche vielleicht zwischen Gallussäure und Ellagsäure bestehen, um auf diese Weise der Deutung und Abstammung letzterer in einzelnen Fällen sicher zu sein, so suchte ich ein Oxydationsmittel bei saurer Reaction der Lösung, statt die basischen Oxyde, in Anwendung zu bringen und zeigte sich die Arsensäure in diesem Falle als völlig dem Zwecke entsprechend. Erhitzt man mehrere Stunden bis nahe zum Siedepunkt eine wässerige nicht zu concentrirte Lösung von Gallussäure und Arsensäure und zwar in dem Verhältnisse von 2 Aeq. Gallussäure auf 1 Aeq. wasserfreier Arsensäure $(2(C_{14}H_6O_{10}) + AsO_5)$, so wird die anfangs klare Flüssigkeit nach längerer Zeit getrübt durch suspendirte graugefärbte Flitter, deren Menge sich mit der Dauer des Erhitzens mehrt. Dieselben wurden auf einem Filter gesammelt, mit heissem Wasser und zuletzt mit Weingeist abgewaschen.

Unter dem Mikroskope lösten sich die feinen flimmernden Schuppen in durchsichtige Krystalle von nachstehender Form auf.



Als ein Theil derselben, bei 120° C. getrocknet, in eine Kugelröhre gebracht und in einem Strome von reiner trockner Kohlensäure vorsichtig erhitzt wurde, bildete sich unter theilweiser Verkohlung ein hellgelbes Sublimat und auf der noch nicht vollständig zersetzten Probe sassen lichtgelbe, lange, glänzende Spiesse, von denen ein Theil gesammelt, unter dem Mikroskope beistehende Gestalten zeigte:



In Kalilauge löste sich ein Theil der Probe mit saffrangelber Farbe und wurde mit Salzsäure wieder in lichtgelben Flocken ausgeschieden. Die Analyse der gereinigten Sub-

stanz ergab folgende der Zusammensetzung der Ellagsäure entsprechende Resultate:

Genommen Substanz = 0,300 Grm.

Gefunden Kohlensäure = 0,6131 Grm.	Wasser = 0,0552,
C = 0,1672 „	H = 0,00613,
p.C. = 55,733	p.C. = 2,043.

Die Menge der auf diese Weise gebildeten Ellagsäure ist jedoch nur sehr gering gegen die zur Anwendung gekommene Menge der Gallussäure und betrug kaum $^1/_{30}$ der letzteren, so dass man auf diese Weise schon viele Tage die Lösung erhitzen müsste, um den grösseren Theil der Gallussäure zur Umwandlung in Ellagsäure zu bringen. Ein weit besseres Resultat und eine grössere Ausbeute wurde erzielt, als die wässerige Mischung beider in obigem Gewichts-Verhältnisse im Wasserbade zur Trockne verdampft und der feste Rückstand fein zerrieben im Luftbade nicht über 120° C. mehrere Stunden erhitzt wurde. Man erhält auf diese Art eine bräunlich gefärbte dem zerriebenen Catechu ähnliche Masse, die mit Wasser übergossen, zusammenklebt, in reicher Menge einen hellgelben in Wasser unlöslichen Rückstand von schleimiger Beschaffenheit hinterlässt, der von der Flüssigkeit durch Filtration nicht zu trennen, da die Flüssigkeit kaum vom Satze abläuft und ausserdem nie klar zu gewinnen ist durch suspendirte Ellagsäure. Die trockene Masse wurde desshalb in Folge mit 90 pretg. Weingeist extrahirt, wobei in grosser Menge ein hellgelber, aus feinen Schuppen bestehender Schleim blieb, während die weingeistige Flüssigkeit bräunlich gefärbt ablief. Nachdem der Rückstand mit Weingeist erschöpft war, wurde er getrocknet und stellt dann ein lichtgelbes leicht zerreibliches erdiges Pulver dar, welches nach der Methode von Wöhler und Merklein durch Auflösen in verdünntem Aetzkali bei Luftabschluss, Fällen mit Kohlensäure, Umkrystallisiren des Kalisalzes aus Wasser und Zersetzen der heissen Auflösung durch Salzsäure, Auswaschen mit Wasser und Weingeist, der weiteren Reinigung unterzogen wurde. Die Sublimations-Methode, so wie das ganze Verhalten während der angeführten Reinigung liess keinen Zweifel aufkommen, dass der erhaltene Körper nicht aus-

schliesslich Ellagsäure sei, was ferner durch die Analyse der bei 120° C. getrockneten Substanz sich mit Sicherheit ergab, wie folgt:

Genommen Substanz = 0,3045 Grm.

	Kohlensäure		Wasser	Ellagsäure = $C_{28}H_6O_{16}$	
Gefunden	0,6223		0,0561	C	55,63
C	0,16971	H	0,00623	H	1,99
p.C.	55,737	p.C.	2,046	O	42,38
					100,00

Als 0,4150 Grm. der bei 120° C. getrockneten Säure fünf Stunden auf 150° C. erhitzt wurden, ergab die Wägung genau 0,4150 Grm., liess somit also keine fernere Gewichtsabnahme durch Wasserverlust erkennen.

Das weingeistige Filtrat wurde im Wasserbade verdampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, durch Schwefelwasserstoffgas von dem Arsengehalt befreit, die Lösung heiss filtrirt und das Filtrat im Wasserbade zur Concentration gebracht und darauf an einem kühlen Orte der Krystallisation überlassen. Meist fand sich hier ein amorpher gelber Leim und Alkaloide fällender Körper, der grosse Aehnlichkeit im Verhalten mit demjenigen zeigte, der durch Behandlung von Ellagsäure mit Silberoxyd resultirte und wahrscheinlich auch hier durch weitere Einwirkung der Arsensäure auf bereits gebildete Ellagsäure durch die mangelnden Berührungspunkte des trockenen Weges sich gebildet hatte, ferner fand sich hier stets noch unzersetzte Gallussäure, die jedoch durch die Anwesenheit des erwähnten amorphen Zersetzungsproducts der Ellagsäure nur bei grosser Concentration nach längerer Zeit gelb gefärbt krystallisirte und nur selten fehlte dieser Lösung ein Gehalt von Ellagsäure, die in dem mit Aether erschöpften festen Rückstand oft ungelöst zurückblieb. Bei zwei Versuchen erhielt ich in dieser Lösung aus mir noch nicht bekannter Ursache bei niederer Lufttemperatur und langsamer Krystallisation erdig weisse dem rohen Catechin ähnliche Körner, welche unter dem Mikroskope als feine concentrisch gruppirte Nadeln sich zu erkennen gaben. Dieselben waren in kaltem Wasser schwer, in heissem ziemlich leicht löslich, wurden auf Leinwand gesammelt, scharf ausgepresst und vier-

mal aus Wasser umkrystallisirt. Ihre wässerige Lösung zeigte folgende Reactionen:

Brechweinstein anfangs schwache, später sich verstärkende Fällung.

Essigsaures Kupferoxyd braunrothe Lösung, später Fällung.

Essigsaures Eisenoxyd blau.

Neutrales Eisenchlorid grünliche Lösung.

Leimlösung, Alkaloide und Sublimatlösung verursachen keine Fällung.

Salpetersaures Silberoxyd giebt selbst beim Reiben anfangs keinen Niederschlag, später jedoch tritt Reduction ein.

Goldlösung wird augenblicklich reducirt.

Salpetersaures Quecksilberoxydul erzeugt einen eigelben Niederschlag, der beim Stehen missfarbig wird und graues metallisches Quecksilber ausscheidet.

Essigsaures Bleioxyd gelbliche Fällung.

Essigsaures Zinkoxyd weisse Fällung.

Essigsaurer Baryt ohne Reaction.

In Aether löst sich die Masse fast völlig auf und lässt beim Verdunsten des Lösungsmittels wieder einen erdig weissen, für das unbewaffnete Auge nicht krystallisirt erscheinenden Rückstand. In concentrirter Schwefelsäure lösen sich die erdigen Körner farblos auf, in Kürze scheidet sich aus der sauren Lösung eine gallertartig weisse Substanz aus, die unter dem Mikroskope mit Krystallen durchsetzt ist von beistehender Form: 

Beim Erhitzen mit Salzsäure scheidet sich nach einiger Zeit in feinen Flittern Ellagsäure aus. Kalilauge löst die ursprünglichen Krystalle anfangs farblos auf, in Kürze jedoch färbt sich die Lösung tief braungelb und setzt gelbe glänzende Krystalle ab. Die genannten Körner besitzen eine grosse Menge gebundenen Wassers, so, dass sie beim Trocknen bei 100° C. in ihrem Krystallwasser schmelzen. Die bei 100° C. getrockneten Krystalle schmelzen beim Erhitzen auf 127 — 130° C. zu einer amorphen gelblichweissen spröden

Masse; wird das Erhitzen bis zu diesem Temperaturgrade zwischen zwei Uhrgläsern ausgeführt, so bildet sich ein aus zarten Nadeln bestehendes Sublimat, die essigsaures Eisenoxyd blau färben und unter dem Mikroskope die früher angeführten Formen zeigen. Die bei 100° C. getrocknete Masse löst sich sehr leicht in kaltem Wasser, während die wasserhaltigen Krystalle schwer löslich sind. Die Analyse der durch öftere Umkrystallisation gereinigten und bei 120° C. getrockneten Substanz führte zu folgendem Ergebniss:

	I.		II.	
Genommen Substanz	0,3658	Grm.	0,2529	Grm.
Gefunden Kohlensäure	0,7032	„	0,4845	„
C	0,1918	„	0,13213	„
p.C.	52,433		52,248	
Wasser	0,1268	„	0,1030	„
H	0,01409	„	0,01144	„
p.C.	3,852	„	4,525	„

	I.	II.
C	52,433	52,248
H	3,852	4,525
O	43,715	43,227
	100,000	100,000

Weitere Analysen ergaben den Wasserstoff in p.C. = 4,48, 4,559 und 4,243. Will man dieser Zusammensetzung II in einer Formel Ausdruck geben, so würde die Formel:

$$C_{16}H_8O_{10}$$

der Analyse sich anschliessen, wie sich ergiebt:

C_{16}	96	52,174
H_8	8	4,347
O_{10}	80	43,479
	184	100,000

Giebt man der Ellagsäure die Formel $C_{28}H_6O_{16}$, so wäre die der Gallussäure $C_{28}H_{12}O_{20}$ oder

$$C_{28}H_8O_{16},4HO,$$

wo aus der Gallussäure durch Oxydation von 2H und Austritt von 6(HO) Ellagsäure sich bildete.

Die Ellagsäure ist bekanntlich ein nie fehlender Bestandtheil des Tannins und dürfte nach Mittheilung dieser Resultate kaum ein Zweifel mehr bestehen, dass sie aus der Gallussäure des Tannins entstanden ist. Man findet sie auch in

nicht unerheblicher Menge in dem mit Aether, Weingeist und Wasser erschöpften Rückstande der Galläpfel bei Behandlung derselben mit verdünnter Kalilauge und Kohlensäure, meist von Pectinsäure begleitet, welche letztere ihre Ausscheidung oft verzögert und erschwert. Genannte Säure ist in einer gerbsäurehaltenden Lösung viel löslicher als in Wasser und wird durch Säuren, wie z. B. Salzsäure in Gemeinschaft mit ihrem Lösungsmittel aus neutraler Lösung schon ausgeschieden. Aus diesem Grunde findet sie sich auch in dem mit Salzsäure vereinigten und praecipitirten Tannin vor. Allein die Ellagsäure ist nicht nur ein Bestandtheil der Galläpfel, sie kann auch aus dem kalten, wässrigen Auszuge der Eichenrinde in geringer Menge gewonnen werden, denn lässt man eine so kalt bereitete Infusion der Eichenrinde an einem mässig warmen Orte stehen, so kommt dieselbe bald unter Trübung und Entwicklung von Kohlensäure in Gährung, klärt sich jedoch nach Verlauf von mehreren Tagen und setzt ein gelblich weisses Sediment ab, welches fast ausschliesslich aus Ellagsäure besteht. Heiss bereitete Auszüge der Eichenrinde kommen nicht in Gährung, da in ihnen durch die Temperatur das Gährung erregende Ferment verändert ist, sie setzen aus diesem Grunde auch keine Ellagsäure ab, sondern verändern sich beim Stehen an der Luft nur unter Schimmelbildung. Ob die Ellagsäure in diesem Falle ein Product der Gährung oder hier nur als Educt ausgeschieden wird in so ferne ein in dem kalten Auszuge enthaltener Körper durch die Gährung zersetzt wird, der ihr als Auflösungsmittel diente, dieses wage ich zur Zeit noch nicht zu entscheiden. Der sogenannte Mut der Gerber oder der schleimige Ueberzug, welcher die nach der Methode der sauren Gerbung aus den Gruben kommenden lohgaren Felle überkleidet ist nach schon vor mehreren Jahren von mir, in Gemeinschaft mit meinem früheren Assistenten Herrn Friedr. Wendling, ausgeführten Untersuchungen vorzugsweise Ellagsäure. Wenn nach Erfahrung dieser Mut sich bei der süssen Gerbung nicht gezeigt hat, so kann der Grund nur in dem Nichteintreten der Gährung vermöge der Auslaug-Temperatur hier zu suchen sein, gerade wie bei dem erwähnten kalt und heiss bereitetem Auszuge der Rinde. Ist

es somit nach vorstehender Mittheilung erlaubt die Ellagsäure für ein Product der Gallussäure zu halten, so kann nicht minder der Schluss zugegeben werden, dass in der Eichenrinde gerade wegen des Auftretens der Ellagsäure bei Gährung ihres kalt bereiteten Auszuges, in einem gewissen Stadium eine grössere Menge von Gallussäure vorhanden sein muss selbst wenn deren Gegenwart in den älteren Rinden zur Zeit oft zweifelhaft erscheint. Noch erwähne ich hier die Eigenschaft der Gallussäure in einer wässrigen Lösung bei Gegenwart von Salzsäure viel weniger löslich zu sein, als in reinem Wasser, denn versetzt man 1 Vol. einer bei mittlerer Temperatur gesättigten wässrigen Lösung von Gallussäure mit 1 Vol. Salzsäure von 1,12 spec. Gew., so bleibt die Mischung anfangs klar, nach 12 Stunden und oft kürzer beginnt jedoch die Krystallisation am Boden oder an der Oberfläche der Flüssigkeit und der allergrösste Theil der in Lösung gewesenen Gallussäure scheidet sich in wasserhellen, derben deutlich 6seitigen Säulen ab. Fein vertheiltes metallisches Zink (Zinkstaub) wird von der Gallussäure unter Wasserstoffgasentwicklung und Bildung von gallussaurem Zinkoxyd schon bei gewöhnlicher Temperatur, leichter in der Wärme, angegriffen und kann die Gallussäure aus warm gesättigten Lösungen durch Zinkpulver vollständig auf diese Art entfernt werden.

LI.

Chemisch-technische Mittheilungen.

Von

Prof. Dr. Bolley.

1) Der Sitz der hygroskopischen Eigenschaft der Seide.

Es ist meines Wissens die Frage noch niemals genauerer Untersuchung unterworfen worden, wie sich in Bezug auf Feuchtigkeitsaufnahme die Rohseide zur entschälten Seide verhält; ob der *Seidenleim*, der das Fibroin überkleidet und möglicherweise aus demselben bald nach der Fadenbildung sich gebildet hat, oder der Kern des Fadens, das *Fibroin*, das

bekannte, mächtige Anziehungsvermögen gegen die Luftfeuchtigkeit besitze. Ich veranlasste desshalb Herrn Suida aus Tannwald in Böhmen zu einigen Versuchen, die hierüber Entscheidung bringen sollten. Die Ergebnisse sind ganz unzweideutige.

Ein Quantum roher und ein ähnliches sorgfältig entschälter Seide wurden, nachdem sie mehrere Tage nahe beisammen und unter ganz gleichen Umständen in einem kühlen Raume gelegen hatten, jedes für sich abgewogen, einem Strome getrockneter Luft ausgesetzt und unter Ausschluss der Möglichkeit der Wiederaufnahme von Feuchtigkeit wieder gewogen.

Die Rohseide nahm um 9,99 p.C.,
die entschälte Seide „ 9,24 p.C. ab.

Nach längerem Liegen der beiden ganz trockenen Proben an feuchter Luft wurden sie wieder gewogen.

Die Rohseide zeigte eine Zunahme von 12,586 p.C.
die entschälte „ „ „ „ 12,490 p.C.

Durch die Entschälung, das ist die Entfernung des Seidenleims, verliert die Seide demnach nichts an ihrer hygroskopischen Eigenschaft; es ist das Fibroin, oder vielleicht dieses und mit ihm gleichzeitig der Seidenleim, an das sich diese Eigenschaft knüpft.

---

2) Zinnsalzverfälschung.

Die Untersuchung eines vom Fabrikanten als ganz rein bezeichneten Zinnsalzes, das einer Rothfärberei geliefert und wegen zweifelhafter Resultate mir zur Untersuchung übergeben war, erwies folgende Zusammensetzung:

Zinnchlorür	66,23 p.C.
Schwefelsaure Magnesia .	16,96 „
Wasser	16,81 „
	100,00 „

Das Ansehen des Salzes war ganz normal, es liess nicht zweierlei durch das Auge darin unterscheiden.

---

3) Zur quantitativen Bestimmung unverseiften, neutralen Fettes in Seifen,

wird von Gottlieb*) die Unlöslichkeit der fettsauren alkalischen Erden in Aether empfohlen. Er selbst nennt das Mittel ein nur annähernde Resultate lieferndes; begreiflich weil die ölsauren Salze der alkalischen Erden in Aether keineswegs unlöslich sind, wenn das auch bei stearin- und palmitinsauren Salzen dieser Basen der Fall ist. Das Verfahren ist überdiess umständlich, da durch Fällung einer Seifenlösung mit den löslichen Salzen von Kalkerde oder Baryterde, Auswaschen und Trocknen zuerst das Präparat dargestellt werden muss, aus dem man das freie Neutralfett ausziehen soll.

Herr Perutz aus Teplitz unternahm nach meiner Anleitung einige Versuche über die Löslichkeit von gewöhnlicher Natronseife in *Benzol* und *Petroleumnaphta*. Die Löslichkeit der Natronseife in diesen flüssigen Oelen ist so gering, dass man sich dieser Mittel mit Vortheil zu dem fraglichen Zweck bedienen kann. Man hat nur Sorge zu tragen, 1) dass die Seife durch Trocknen bei 100° den grössten Theil ihres Wassers verloren hat, ehe man sie in die Flüssigkeit bringt, und muss 2) sich die beiden Producte, wie sie im Handel vorkommen, umdestilliren und vom Benzol wie von der Petroleumnaphta nur den Theil verwenden, welcher unter 85—86 p.C. übergeht. Letzteres darum, dass beim nachfolgenden Abdampfen auf dem Wasserbad nicht etwa Bestandtheile der flüchtigen Oele zurückbleiben, die erst bei höhern Temperaturen sieden und beim Abwägen sich zu dem ausgezogenen Fette summiren.

Wie gering die Löslichkeit der Seife in diesen Flüssigkeiten ist, geht aus dem Folgenden hervor.

11,3 Grm. Marseiller Seife wurden mit Benzol, unter Vorsorge, dass das Verdampfte verdichtet immer wieder zurücklaufen musste, längere Zeit gekocht. Es blieb nach dem Filtriren und Abdampfen des Benzols 0,145 Grm. = 1,2 p.C. zurück. Die Asche dieses zurückgebliebenen Theils betrug 0,002 Grm., was nahezu 0,015 Seife entspricht. Es war von

*) Polizeilich-chemische Skizzen, 1853.

der Seife somit 1,3 pro mille an das Lösungsmittel übergegangen, das übrige Gelöste war unverseiftes Fett.

Von einer aus Oelsäure mit Natronlauge und Aussalzen selbst dargestellten Seife wurden 8,197 Grm mit Petroleumnaphta gekocht.

Es zeigte sich darin gelöst 0,012 Grm. = 0,15 p.C. ohne jeden Aschengehalt.

Etwas mehr gelöst wurde in Benzol, nämlich von 7,314 Grm. Seife 0,02 Grm. = 0,27 p.C. mit einem Aschengehalt von 0,001 Grm.

Eine ebenfalls selbstgemachte Stearinseife aus Stearinsäure und Natron, ähnlich behandelt, ergab Folgendes: 6,735 Grm. derselben gab 0,003 Grm. Gelöstes = 0,05 p.C. ohne alle Asche.

---

4) Notiz zur Kenntniss der Curcuma.

Zweifelnd, dass der Körper, den Prof. Vogel jun.*) als reines Curcumagelb beschreibt, constante Eigenschaften und Zusammensetzung habe, übertrug ich zweien Practicanten des technisch-chemischen Laboratoriums des schweizerischen Polytechnikums, den Herrn Suida von Tannwald in Böhmen und Herrn Daube von Altona, die Untersuchung dieser Fragen. Es hat sich bei der Bearbeitung derselben immerhin Einiges ergeben, was zur Beurtheilung des bisher Bekannten beitragen kann. Ich theile desshalb die gewonnenen, wenn auch noch nach mancher Seite hin mangelhaften Ergebnisse mit.

Bei den ersten Versuchen der Reindarstellung nach einer Methode, die der von Vogel angewendeten sehr ähnlich ist, zeigten alle Präparate einen nicht entfernbaren, starken ätherischen Geruch.

Es wurde desshalb bei neuen Darstellungsversuchen reinen Materials damit begonnen, die gepulverte Wurzel durch Kochen mit Wasser in einer grossen Retorte von dem flüchtigen Körper, der ihr den bekannten Geruch ertheilt, zu befreien. Auf den Boden der Retorte wurde während der gan-

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. 44, 297.

zen Destillationszeit ein Wasserdampfstrom geführt und die Retorte von Aussen nur mässig erwärmt, um das Festsitzen und Anbrennen des Pulvers zu verhindern. Das Destillat wurde in einer Florentiner Flasche aufgefangen. Die auf der Flüssigkeit schwimmenden Oeltropfen wurden gesammelt und in einer kleinen Retorte mit eingesenktem Thermometer umdestillirt.

Bei der Destillation bemerkt man die ersten übergehenden Tropfen schon bei 130 — 135° C. Grössere Mengen des flüchtigen Körpers gehen zwischen 220 und 250° C. über. Bei 250° C. kocht er; wenige Grade über 250° tritt unter starkem Aufwallen Zersetzung ein. Geht man mit der Erwärmung nicht über 230—245° C., so bleibt ein zäher, bräunlicher, terpentinartiger Körper von scharfem Geruche zurück. Der zwischen 230 und 250° C. aufgefangene Theil des Oeles wurde einer Analyse unterworfen. Dasselbe zeigte die Zusammensetzung:

	I.	II.	Mittel
C	79,380	79,510	79,415
H	9,918	9,768	9,893
O	—	—	10,712
			100,000

Diese Zusammensetzung entspricht sehr nahe $C_{10}H_{15}O$, welche Formel erfordert

C	79,4
H	9,9
O	10,6

Die Formel $C_{10}H_{14}O$ erfordert

C	80,000
H	9,033
O	10,606

Passt die erstere besser, so erscheint sie wegen der ungradzahligen Wasserstoffatome unzulässig. Die Formel $C_{10}H_{14}O$ ist die dem *Carvol* und *Thymol* zukommende. Wenn in dem vorliegenden Oele der Curcumawurzel ein etwas höherer Wasserstoffgehalt gefunden wurde, so möchte das daher rühren, dass neben dem sauerstoffhaltigen Oele ein sauerstofffreies in der Wurzel enthalten ist. Wahrscheinlich wird diese Annahme dadurch, dass das Oel einen Bestandtheil enthält,

der schon bei 130° C. übergeht. Der sauerstofffreie Theil des Kümmelöls geht ebenfalls bei weit niedrigerer Temperatur über. Ein kleiner Theil des sauerstofffreien Oeles, bei dem analysirten zurückgeblieben, musste die Vermehrung des procentischen Gehaltes an Wasserstoff zur Folge haben. Zu nochmaliger Rectification reichte das Material nicht aus. Um die Annahme, das untersuchte Oel sei isomer mit dem *Carvol*, näher zu begründen, dürfte vielleicht sein Verhalten gegen weingeistige Lösung von Schwefelammonium angeführt werden. Das Carvol gibt nach Varrentrapp mit dieser Lösung eine krystallinische Masse. Ich brachte eine kleinere, mir noch zu Gebote stehende Menge des Curcumaöles mit derselben Lösung zusammen, und erhielt bald einen ganz ähnlichen, starren, krystallinischen Körper.

Der Geruch des Curcumaöles, — analog mit Carvol, *Curcumol* zu nennen — ist gewürzhaft, ziemlich stark, hat eine entfernte Aehnlichkeit mit Wurmsamenöl; dagegen hat derselbe wenig gemein mit dem Geruch der Curcumawurzel.

Nach dem Pressen des Wurzelpulvers und Trocknen wurde es mit kochendem Alkohol von 90 p.C. ausgezogen. Das Extract, nach der Filtration von Alkohol befreit, hinterliess eine braune Masse, die, mit Aether behandelt, an diesen eine orangerothe Farbesubstanz abgab. Dieser Weg zur Darstellung des Curcumagelb ist ganz der von Vogel jun. eingeschlagene. Durch Lösen des festen Rückstandes der ätherischen Lösung in Alkohol, Fällen mit Bleizucker, Auswaschen, Vertheilen des Niederschlags in Wasser, Zerlegen durch einen Strom Hydrothiongas, Filtriren, Trocknen und Ausziehen mit Aether erhielt Vogel den Körper, den er für reines Curcumin hält.

Er beschreibt ihn als in Wasser wenig, in Alkohol, Aether, ätherischen und fetten Oelen leichtlöslich, zimmtbraun, und bei 40° C. *schmelzend.*

Bei Einhaltung des Vogel'schen Verfahrens, mit dem Unterschiede jedoch, dass partielle Fällungen zuerst mit weingeistiger Bleizucker-, zuletzt mit Bleiessig-Lösung vorgenommen wurden, ergaben sich Niederschläge, die in ihrer Färbung verschieden waren. Die ersten waren reiner gelb, die letzten

mehr orangefarben. Während die letzten Fällungen einen dem Oele ähnlichen Geruch zeigten, waren die ersten geruchlos.

Die Niederschläge wurden sämmtlich mit Schwefelwasserstoff zerlegt, und der auf dem Schwefelblei niedergeschlagene Farbstoff ausgezogen.

Während der Rückstand des Auszuges der ersten Bleifällung rein gelb war, waren der 4te und 5te orangefarben. Alle waren harte und spröde Körper. Der erste aber schmolz bei 97°, der zweite bei 95°, der dritte bei 89°, der vierte bei 58°, der fünfte bei 48° C.

Es wurden die drei ersten nochmals gelöst und die Lösung auf die beschriebene Art nochmals zu mehrern Bleifällungen benutzt. Diese zerlegt, lieferten nun Farbsubstanzen von ebenfalls verschiedenem Schmelzpunkt. Diejenige aus der ersten Fällung schmolz bei 100° C. Bei nochmaliger Darstellung des Farbstoffes wurde ein Körper aus dem ersten Bleiniederschlag erhalten, der erst bei 120° C. schmolz. Dieser Körper wurde analysirt und mit folgendem Resultate:

	I.	II.	Mittel
C	69,095	69,04	69,07
H	6,330	6,56	6,40
O	—	—	24,53

Obschon keinerlei Garantie vorliegt, dass dieser Körper rein sei, geht doch aus der Untersuchung hervor, dass der Weg der Reindarstellung des Curcumins, den Vogel j. einschlug, unzureichend ist. Einige der aus späteren Niederschlägen abgeschiedenen Körper von niedrigerem Schmelzpunkt ergaben grösseren Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt. Vogel's Curcumagelb enthält 68,6 Kohlenstoff und 7,4 Wasserstoff, stimmt also auch aus dem Grunde der Zusammensetzung nicht mit dem Obigen überein.

Es ist nicht unwahrscheinlich, dass man durch häufig wiederholte, partielle Fällungen zu einer Substanz gelangen könne, die constante und charakteristische Eigenschaften hat. Die Herren Daube und Suida mussten auf diess Ziel, wegen Ablaufens ihres hiesigen Aufenthaltes, verzichten.

---

5) Eine neue Farbdrogue,

aus dem Westen Afrika's, dem Mündungsgebiet des Senegal kommend, wurde mir von einem Fabrikgeschäfte des Kantons St. Gallen mit der Notiz zugeschickt, es werde diese Substanz von den Bewohnern des genannten Ursprungsortes zum Blaufärben benutzt und zugleich der Wunsch ausgesprochen zu untersuchen, woraus sie bestehe, und welche Aussicht auf Anwendung sie etwa in der Färberei bei uns finden könne. Dieser Körper bestand aus Kugeln von der Grösse einer kleinen Orange, die äusserlich bräunlich- innen blaugrün und sichtbar durch Zusammenkneten zerriebener Blätter und anderer Pflanzentheile geformt worden waren. Der sehr kräftige Geruch hat auffallende Aehnlichkeit mit demjenigen des chinesischen Thee's. Vergebens suchte ich in den mir zugänglichen Handbüchern der Waarenkunde nach diesem Stoffe.

Wasser und Weingeist zogen wenig aus. Mit verdünnter Natronlauge wurde eine schmutzig grünliche Flüssigkeit erhalten, die in offenen Schaalen an der Luft stehend, ein blaues Pulver absetzte, das sich unzweifelhaft als *Indigo* erwies. Zu einer einigermassen zuverlässigen Bestimmung des Gehaltes an reinem Indigotin, hätte es grösserer Menge der Drogue bedurft.

---

6) Braunstein von Romanèche

wurde wegen eines grossen Barytgehaltes zur nähern Untersuchung dem I. Assistenten des chem.-techn. Laboratorium, Herrn Tuchschmid, übergeben.

Die Analyse ergab:

Fe_2O_3	0,38
BaO	16,49
Mn_2O_3	15,81
MnO_2	63,90
HO	0,78
In HO unlöslich	1,42
	97,78

Der durch Titriranalyse bestimmte Gehalt an wirksamem Sauerstoff wurde zu 12,49 p.C. gefunden. Aus diesem Werthe wurde das Verhältniss von MnO_2 zu M_2O_3 in dem vorher in

gewöhnlicher Weise bestimmten Gesammtgehalte an Mangan berechnet.

Der Verlust an Feuchtigkeit wurde durch Trocknen bei 110° C. bestimmt. Die nicht unbedeutende Differenz 100 bis 97,78 muss aus unvollkommener Entwässerung, vielleicht der Gegenwart von Mn_2O_3,HO, erklärt werden.

An Wasser, auch kochendes, gibt dieser Braunstein nichts ab. Wird derselbe gepulvert und *geglüht* und dann mit kochendem Wasser behandelt, so zeigt dasselbe stark *alkalische Reaction.* Diese Beobachtung hat insofern Bedeutung, als sie einigen Aufschluss gibt über die Rolle, die das BaO in dem Mineral einnimmt. Es scheint dasselbe an MnO_2 gebunden, und mit der Zerstörung von MnO_2 frei zu werden.

---

7) Ueber einige neue Eigenschaften des Paraffins und die Paraffinbäder.

Veranlassung zu dieser Untersuchung gab die früher oft gehörte Klage, dass das Paraffin sich nicht an der Stelle fetten Oeles zu Oelbädern gebrauchen lasse, weil es nach kurzer Zeit gänzlich denaturire, d. h. in eine Substanz umgewandelt werde, die bräunlich, weich aber bei den zu erzielenden Temperaturen nicht mehr flüssig sei u. s. w. Ich habe zu der Arbeit, die ich zusammen mit meinem I. Assistenten, Herrn Tuchschmid, ausführte, Paraffin von Weissenfels, von dem ich überzeugt war, dass es keinerlei Zusätze enthielt, gebraucht, und wir haben uns zuerst zu der Untersuchung des erwähnten Umwandlungsproductes und einiger mit dessen Bildung zusammenhängenden Fragen gewendet.

Das genannte Paraffin hat einen Schmelzpunkt von 53° C. Seine Elementarzusammensetzung habe ich früher gefunden, zu 85,61 p.C. Kohlenstoff und 14,69 p.C. Wasserstoff, wodurch die Uebereinstimmung mit den verschiedenen natürlichen und künstlichen Paraffinen festgestellt ist.

Um zuerst die angeführte Veränderung durch Hitze zu constatiren, wurden etwa 10 Grm. desselben in einem Reagenscylinder etwa 8 Tage lang auf 150° C. erhitzt. Die anfangs wasserhelle Flüssigkeit wurde allmählich braun, verminderte

sich und es blieb zuletzt ein brauner, zäher, teigartiger Körper. Beim Erwärmen einer grösseren Menge Paraffin in einer flachen Schaale und Erhalten auf der angegebenen Temperatur, erfolgte die Veränderung viel schneller. Während das Paraffin erst bei einer Temperatur nahe 300° C. in's Sieden kam, war bei diesem Versuche schon unter 150° ziemlich starke Verdampfung zu bemerken, und der braune Rückstand betrug nur etwa die Hälfte des Gewichtes des angewandten Paraffins. Die braune Masse gab, zuerst mit 95procentigem, zuletzt mit absolutem Alkohol bei Kochhitze behandelt, vieles ab, das, aus dem Alkohol durch Verdunsten wieder abgeschieden, sich als unverändertes Paraffin zeigte. Der Rest löste sich weder in Alkohol noch in Aether, sehr wenig in Benzol, wenig in kochenden, alkalischen Laugen und nicht in Säuren. Dieser Körper ist dunkelbraun, weich, kautschukartig elastisch, wird bei 100° C. gelatinös, kommt aber auch bei stärkerer Erwärmung nicht in eigentliches Schmelzen. Die Elementaranalyse ergab:

I. von 0,3729 Grm. Substanz 0,955 Grm. CO_2 u. 0,343 H_2O
II. „ 0,383 „ „ 0,984 „ „ „ 0,349 „

Diess beträgt:

	I.	II.	Mittel
C	69,99	70,09	70,040
H	10,29	10,18	10,253
O	19,72	19,73	19,725

Eine Formel für diese Substanz aufzustellen hätte vor der Hand keinen Sinn; genug dass aus der Analyse deren Entstehung durch Sauerstoffaufnahme hervorgeht.

Dass der Luftberührung die wesentlichste Rolle bei der Bildung der braunen Substanz zukommt, wird noch durch zwei andere Versuche dargethan.

Paraffin in einer geschlossenen Glasröhre mehrere Tage hindurch auf 150 — 200° C. erhitzt, veränderte sich nicht. Paraffin aus einer nicht zu geräumigen Retorte umdestillirt, liess nur wenig bräunlichen Rüchstand und noch viel unbedeutender fiel derselbe aus beim Umdestilliren in einem Strome Kohlensäure.

Für die Frage der Tauglichkeit des Paraffins an der

Stelle des Oeles zu Bädern geht aus dem Obigen hervor, dass der Uebelstand, der von allgemeiner Anwendung desselben zu diesem Zwecke abhielt, beseitigt werden kann, wenn für Luftabhaltung, also Festeinsetzen des zu erwärmenden Gefässes in das äussere Gefäss gesorgt wird.

Es ist, soweit mir bekannt, bis jetzt die specifische Wärme des Paraffins noch niemals untersucht worden. Dass sie unter den Eigenschaften, die den Substanzen, welche zu solchen Bädern dienen sollen, zukommen, in vorderster Linie steht, bedarf keiner Explication. Man scheint angenommen zu haben, es reihe sich in dieser Beziehung zu den fetten Oelen. Es konnte aber auch anders sein, desshalb wurde diese Eigenschaft untersucht.

Das sogenannte Paraffin ist, wie auch durch das unten Folgende aus neuen Gesichtspunkten dargethan wird, ein Gemenge verschiedener Körper, und hat deshalb wechselnde Eigenschaften. Eine Bestimmung zu exacten, wissenschaftlichen Zwecken wäre desshalb bedeutungslos. Darum wurden bei der Bestimmung der specifischen Wärme durch die Mischungsmethode einige kleinere Cautelen und Correctionen, die auf das Resultat einigen, wenn auch nicht bedeutenden Einfluss haben können, ausser Acht gelassen; ebenso blieb unberücksichtigt das Verhalten in höher liegenden Temperaturen. Diese Bestimmung spricht daher, das sei ausdrücklich bemerkt, nur den Werth einer technischen Verwendung an.

In drei Versuchen wurde höher erwärmtes Paraffin mit Wasser, das wenigstens bis zum Schmelzpunkt des Paraffins erwärmt worden war, schnell gemischt und die Temperatur, die das Wasser dadurch annahm, bestimmt.

Es ist

A = das Gewicht des Wassers, in welches das Paraffin geschüttet wird,
t = Temperatur des Wassers vor der Mischung,
t' = Temperatur des Wassers nach der Mischung,
T = Temperatur des Paraffins,
M = Gewicht der angewandten Substanz.

Es war in:

	I.	II.	III.
M =	14,358 Grm.	11,875 Grm.	15,480 Grm.
A =	154 „	153 „	170 „
t =	53° C.	64° C.	52° C.
T =	133° C.	166,5° C.	155,5° C.
t' =	60° C.	69° C.	58,5° C.

Nach der Gleichung $S = \frac{A.(t'-t)}{M.(T-t')}$

wurde erhalten in:

I. 0,709
II. 0,661 } Mittel = 0,683.
III. 0,679

Die specifische Wärme des Paraffins stellt sich demnach ziemlich hoch. Es muss ihm dieser Eigenschaft wegen, verbunden mit dem hohen Siedepunkt, die Tauglichkeit zur gleichmässigen Erhaltung von Temperaturen zwischen 100° und etwa 250° C., welche bei chemischen Operationen vielfach nöthig sind, vollkommen vindicirt werden.

Die Constitutionsfrage des Paraffins ist bis jetzt von den Chemikern als eine Art *Noli me tangere* angesehen worden. Hinsichtlich der Elementarzusammensetzung desselben scheint man sich ziemlich allgemein dahin geeinigt zu haben, dass sie = $\text{Є}_n H_{2n}$ sei. Wenigstens scheinen Anderson's *) Bedenken gegen diese Formel und die Meinung, es seien die Paraffine vielleicht Körper von der allgemeinen Formel $\text{Є}_n H_{2n+2}$ nicht Eingang gefunden zu haben.

Dass das Paraffin aus einem Gemenge polymerer Kohlenwasserstoffe von der Formel $\text{Є}_n H_{2n}$ bestehe, hat Filipuzzi **) dadurch wahrscheinlich zu machen gesucht, dass er Paraffin von Glasgow, das bei 55° C. schmolz, in Weingeist aufnahm und einer fractionirten Krystallisation unterwarf, wobei sich zeigte, dass die verschiedenen Portionen, die sich aus der alkoholischen Lösung ausschieden, die gleiche Zusammensetzung aber verschiedene Schmelzpunkte hatten, die von 45—58° C. auseinander lagen.

Die Erscheinung, dass das Paraffin bei den beschrie-

*) Dies. Journ. 72, 379.

**) Dies. Journ. 68, 60.

benen Versuchen schon bei etwa 150° C. zu verdampfen anfing, bestimmte mich zur Ermittelung der Frage der Eigenschaften der bei fractionirter Destillation erhaltenen, verschiedenen Producte. Die Destillation wurde in einem Strome getrockneter Kohlensäure vorgenommen. Das bei 150° C. übergehende Quantum war gering; der Schmelzpunkt dieser Partie war 43° C. Bei 200° C. ging ziemlich viel über; der Schmelzpunkt war 44,5° C., während der Rückstand bei 53,5° C. schmolz. Noch mehr destillirte ab bei einer Temperatur von 250° C. Das Destillat hatte den Schmelzpunkt 45° C., der Rückstand in der Retorte schmolz bei 54° C. Die grösste Menge lässt sich bei etwa 300° C. übertreiben. Dieses Destillat hatte einen Schmelzpunkt von 53° C., der bräunliche, geringe Rückstand einen solchen von 55° C.

Das Destillat, das bei 150° C. gewonnen wurde (Schmelzpunkt 43° C.), wurde der Elementaranalyse unterworfen.

0,2168 Grm. gaben 0,289 Grm. Wasser und 0,6790 Kohlensäure.

Zusammensetzung in Procenten

C	85,20
H	14,81

was 14,20 At. C und 14,81 At. H entspricht, und auf die Formel C_nH_{2n} ganz gut passt.

Es geht aus diesen Beobachtungen hervor, *dass in dem Paraffin verschiedene Kohlenwasserstoffe* (C_nH_{2n}) *vorkommen, welchen verschiedene Siedepunkte zukommen, und dass den Producten von höherem Siedepunkt auch der höhere Schmelzpunkt entspricht.*

Wenn ich sage, in dem Paraffin kommen verschiedene Kohlenwasserstoffe vor, so soll damit nicht gerade behauptet sein, dass diese fertig gebildet sich darin finden. Es kann vielleicht ähnliches hier der Fall sein, wie es Brodie*) bei der trockenen Destillation des *Cerotens* beobachtete, dass durch die Hitze Kohlenwasserstoffe von niedrigen Schmelz- und Siedepunkten *entstehen.* Ich bin aber, wenn solche Zersetzungen in höherer Temperatur bei den sogenannten Paraffinen vorkommen, eher geneigt, diese bei der Darstellung des

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. 67, 180.

Theers aus Braunkohle, Torf, Boghead etc. eintretend anzunehmen, wobei höhere Hitzegrade stattfinden als bei dem Umdestilliren. Und selbst zurück in die Vorgänge im Erdinnern, durch welche Petroleum, Asphalt, Boghead u. s. w. gebildet werden, kann man sich diese Erzeugung verschiedener Kohlenwasserstoffe $ЄnH_{2n}$ versetzt denken, da, wie ich früher zeigte, das Paraffin in einigen Gebilden dieser Art wenigstens (Boghead) präexistirt.

Die Berthelot'schen*) Untersuchungen über das Verhalten einiger gasförmiger Kohlenwasserstoffe, namentlich des Acetylens $Є_2H_2$ in der Hitze liefern neue Belege von der Wandelbarkeit der Atomengruppirungen der Kohlenwasserstoffe in höheren Temperaturen. Wie mannigfaltig und anscheinend widerspruchsvoll diese Erscheinungen sind, und wie sehr sie eingehenderen Studiums bedürfen, springt hinlänglich in die Augen, wenn man nur ein Hauptmerkmal der Berthelot'schen und Brodie'schen Untersuchungen herausgreift. Ersterer erhielt aus gasförmigen Kohlenwasserstoffen durch Erhitzen flüssige und feste, aus $Є_2H_2$ z. B. $Є_8H_8$, aus Benzol einen festen Körper u. s. w. Letzterem zerfiel das feste, bei 57° C. schmelzende Ceroten in flüssige Kohlenwasserstoffe, die schon bei 75° C. anfangen zu verdampfen. Die Andeutung dieser entgegengesetzten Wirkungen verliert, wie ich denke, nichts an Interesse durch den Umstand, dass die Körper, die Brodie untersuchte, einer anderen Reihe von ЄH angehören, als die Mehrzahl der von Berthelot untersuchten.

Ich unterlasse die näher eingehende Betrachtung dieser ihrer Entwirrung harrenden Erscheinungen und beschränke mich auf eine Hindeutung technischer Art: Ob nicht bei dem Vorkommen von Paraffinen, die bei niedriger Temperatur schmelzen und darum geringern Werth haben, ein Verbesserungsmittel, in deren fractionirtem Umdestilliren gegeben ist, ob nicht vielleicht sogar deren Bildung vermieden werden kann durch zweckmässige Leitung der Temperatur beim Theermachen?

*) Compt. rend. t. 62, 905 u. 947.

7) Entsteht aus der Gerbsäure des Sumachs Gallussäure und Pyro-Gallussäure oder nicht?

Die Aufnahme dieser Frage erschien folgender Widersprüche wegen unabweislich.

Stenhouse*) berichtet in der Publication seiner Untersuchung „über Pyrogallussäure und einige der adstringirenden Substanzen, welche sie liefern“, wie folgt:

„Es wurde eine Quantität Sumach mit heissem Wasser digerirt, filtrirt und die Flüssigkeit zur Trockne verdampft. Das erhaltene trockene Extract wurde der trockenen Destillation unterworfen.

„Die in die Vorlage übergehende Flüssigkeit gab zwar keine Krystalle von Pyrogallussäure, sie enthielt aber offenbar diese Säure, indem sie alle ihre charakteristischen Reactionen zeigte. Die Krystallisation der Pyrogallussäure war gehindert durch das brenzliche Oel und andere Unreinigkeiten, die mit übergingen. Es schien demnach nicht unwahrscheinlich, dass der Sumach Gallussäure enthalte, und dass der darin vorhandene Gerbstoff dem aus Galläpfeln ähnlich sei. Ich untersuchte nun den Sumach auf Gallussäure.

„Mehrere Pfunde Sumach wurden nun wiederholt mit Wasser gekocht und filtrirt. Der in der Flüssigkeit vorhandene Gerbstoff wurde durch eine Auflösung von Leim gefällt und abfiltrirt; seine Quantität war sehr beträchtlich. Die klare, zur Extractconsistenz verdampfte Flüssigkeit wurde mit heissem Alkohol behandelt, der grösste Theil des Alkohols abdestillirt und der Rückstand auf die Seite gestellt. Als nach mehreren Tagen nichts auskrystallisirt war, wurde die alkoholische Auflösung im Wasserbade zur Trockne verdampft und in einem verschliessbaren Gefässe mit Aether behandelt. Nach dem freiwilligen Verdunsten des Aethers zeigten sich reichliche, gefärbte Krystalle, die nach dem Behandeln mit Thierkohle und Umkrystallisiren farblos wurden und ganz den Seidenglanz, sowie das Verhalten der Gallussäure zeigten. Beim Destilliren lieferten sie viel Pyrogallussäure.“

Folgen die analytischen Ergebnisse.

---

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. **45**, 8.

R. Wagner*) in Würzburg spricht sich in sehr positiver Weise und in ganz anderem Sinne über die gleiche Sache aus. Seine Worte sind:

„Es giebt im Pflanzenreiche *zwei Arten* von *Gerbsäuren*, nämlich eine *pathologische* und eine *physiologische*.

„a) Die *pathologische* Gerbsäure, gewöhnlich *Tannin* genannt, ist mit Sicherheit nur in pathologischen Gebilden der Species Quercus und Rhus nachgewiesen worden, nämlich in den in Folge des Stichs der Weibchen der Gallwespe sich bildenden Galläpfeln an den jungen Zweigen und Blattstielen von *Quercus infectoria*, *Q. cerris*, *Q. austriaca*, *Q. ilex*, ferner in den unter dem Namen der (pathologischen) Knoppern bekannten, aus dem Safte der jungen Eicheln (aber nicht der Fruchtbecher, wie man früher annahm), ebenfalls durch Veranlassung einer Cynipsart sich bildenden Auswüchse, endlich in den chinesischen und japanesischen Galläpfeln, welche durch Blattläuse *(Aphis)* auf zwei Sumacharten, der *Rhus javanica* und *Rh. semialata*, hervorgerufen werden. Dass diese Gerbsäure in *anderen Rhusarten*, *in der Eichenrinde*, *im chinesischen Thee sich finde*, *beruht*, *wie ich gefunden habe*, *auf einem Irrthum*.

„Diese pathologische Gerbsäure ist dadurch charakterisirt, a) dass sie durch die Einwirkung verdünnter Säuren sowie durch Gährung und Fäulniss sich spaltet und als Spaltungsproduct Gallussäure liefert; ausserdem bildet sich bei der Spaltung durch Wasseraufnahme ein zuckerähnlicher Körper, wahrscheinlich Glykose, welcher jedoch bei der Spaltung weiter zersetzt als Alkohol und Kohlensäure, als Milchsäure, Propionsäure, Buttersäure, Humuskörper etc. etc. auftritt. Das Mengenverhältniss der Gallussäure zu dem Zucker ist noch nicht festgestellt. b) Sie ist die einzige unter den Gerbsäuren, welche Pyrogallussäure ($\mathrm{C}_6\mathrm{H}_6\mathrm{O}_3$) zu liefern vermag. c) Sie fällt Leim vollständig aus der wässerigen Lösung, *ist aber nicht geeignet*, *Corium in technisch brauchbares und der Fäulniss widerstehendes Leder überzuführen*.

„b) *Die andere Art der Gerbsäure* — sie sei *physiologische*

*) Dies. Journ. **99**, 294.

Gerbsäure genannt — ist diejenige, die in den Gerbmaterialien der Rothgerber, namentlich in der Eichen-, Fichten-, Weiden-, Buchenrinde, dem Bablah, der Valonea, den Dividivischoten und *dem Sumach* (von *Rhus typhina* und *Rh. coriaria*) sich findet und von der pathologischen Gerbsäure dadurch sich unterscheidet, dass sie durch Gährung und durch Einwirkung verdünnter Säuren *sich nicht spaltet* (ein für die Gerbezwecke höchst bedeutsames Verhalten), *als Zersetzungsproduct nie Gallussäure und bei der trocknen Destillation nie Pyrogallussäure*, sondern stets Oxyphensäure (Brenzcatechin $C_6H_6O_2$) liefert, und endlich Corium in Leder (in technischem Sinne) überzuführen vermag."

Ich habe Herrn Rob. Bähr aus Frankfurt a./M. zu einer neuen Untersuchung der Säuren des Sumachs eingeladen und angeleitet, um zu einer Lösung der angeführten Widersprüche zu gelangen.

Die Resultate sind kurz zusammengefasst folgende:

1) Ein wässeriges Extract sicilianischen Sumachs wurde mit Schwefelsäure in der Wärme behandelt, die Schwefelsäure mit kohlensaurem Baryt entfernt, das Filtrat concentrirt und einige Zeit sich selbst überlassen. Die Flüssigkeit war syrupartig, schmeckte süsslich und zugleich adstringirend, setzte aber nichts Krystallinisches ab. Durch Aufnehmen in Wasser, Versetzen der Lösung mit Bleizuckerlösung, erfolgte ein Niederschlag, der nach dem Sammeln und Auswaschen in Wasser vertheilt, durch einen Schwefelwasserstoff-Gasstrom zersetzt wurde. Die zum Kochen erhitzte und vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit wurde eingedampft bis sie ziemlich concentrirt war. Nach einigen Tagen setzte sich ein braunes Krystallconglomerat darin ab. Die Krystalle wurden in Weingeist aufgelöst, die Lösung mit Thierkohle gekocht und filtrirt. Aus dem Filtrat schieden sich nach dem Eindampfen viel hellere nur blassgelbe Krystalle ab; sie zeigten alle Reactionen der Gallussäure.

Die Zusammensetzung dieses Körpers ergab:

	I.	II.	Mittel
C	48,23	48,67	48,45
H	3,54	4.10	3,82

Wenn wegen der unvollkommenen Reinheit der Krystalle die Analysen nicht mit grösserer Schärfe auf die Formel $C_7H_6O_5$ passen, so geben sie doch im Zusammenhang der Umstände vollste Gewissheit über die Identität des Körpers und der Gallussäure.

Durch Sublimation der nicht entfärbten Krystalle wurde Pyrogallussäure erhalten, wie unten näher gezeigt werden wird.

2) Weil die Ausbeute sehr gering war und es nur darauf ankam, die Bildung der Pyrogallussäure nachzuweisen, wurde eine neue Partie Sumach mit Weingeistäther ausgezogen, das Extract scharf getrocknet, mit Sand gemengt und in kleinern Portionen in einem Kohlensäurestrom der Sublimation unterworfen. Die condensirten Dämpfe bildeten lockere, weisse, spiessige und blättrige Krystalle, während an dem Retortenhalse stets eine kleine Menge bräunlichen Oels sich bildete, das beim Sammeln der Krystalle diese stellenweise ein wenig färbte. Es konnte diese unbedeutende Verunreinigung durch Fliesspapier nicht ganz entfernt werden; durch Umsublimiren würde das leicht erreichbar gewesen sein, allein dieser Weg wurde aus Besorgniss vor Verlust nicht gewählt.

Die Säure, sowohl die aus dem Extract wie die aus der Gallussäure sublimirte, verflüchtigte sich bei etwas über 200° C. (Das Brenzcatechin oder die Oxyphensäure bei 100 bis 200° C.) Die concentrirte Lösung derselben zu *Kalkmilch* getröpfelt gab eine *rothe*, später dunkelbraune Färbung. (Brenzcatechin färbt die Kalkmilch grün.) Mit Chloralkalien wurde die grüne für das Brenzcatechin charakteristische Färbung nicht erhalten. Durch Eisenoxydulsalzlösung wurde eine schöne blaue Färbung erhalten. Eisenoxydsalzlösungen wurden schwarzblau (mit Brenzcatechin dunkelgrün); Lösung von weinsaurem Antimonoxydkali erzeugte einen deutlichen Niederschlag (Brenzcatechin liefert diesen nicht).

Die Elementaranalyse ergab:

I. von 0,5815 Grm. Substanz 1,2355 Grm. CO_2 und 0,2897 Grm. H_2O.

II. von 0,2735 Grm. Substanz 0,581 Grm. CO_2 und 0,134 Grm. H_2O.

Es berechnet sich aus

	I.	II.
C	57,93	57,91
H	5,53	5,41
O	36,54	36,68

Wenn die Formel $\mathrm{C_6H_6O_3}$ verlangt C = 57,14, H = 4,76 und O = 38,0 und daher sich in obigen Analysen ein grösserer Kohlen- und Wasserstoffgehalt ergiebt, so sind diese ohne Zweifel der geringen Menge der öligen Beimischung zuzuschreiben. Da es sich nur um die Körper $\mathrm{C_6H_6O_3}$ und $\mathrm{C_6H_6O_2}$ (Brenzcatechin) handeln kann und die Reactionen und der Siedepunkt mit der Pyrogallussäure ganz gut stimmen, auch die Bildung der Gallussäure durch Spaltung nachgewiesen ist, fallen alle Zweifel an der Identität der sublimirten Säure mit der Pyrogallussäure dahin.

Ich bemerke hier, dass mit der generalisirenden Anschauungsweise Wagner's die Untersuchung von Hlasiwetz*) über die Gerbsäure des *grünen Thees* ebenfalls in Widerspruch steht. Hlasiwetz constatirt die Existenz derjenigen Gerbsäure im chinesischen Thee, welche durch Spaltung Gallussäure liefert; das wäre die sogenannte pathologische, von welcher Dr. Wagner sagt, dass er gefunden habe, es sei ein Irrthum, dass sie sich im chinesichen Thee finde.

---

8) Ueber den Vorschlag von Just. Fuchs**) zur Bestimmung der Salpetersäure und salpetriger Säure in natürlichen Gewässern.

Wir stellen die Mittheilung von J. Fuchs über die Ausführung seiner Methode, sammt den Erwägungen, die ihn zum Verlassen des gewöhnlichen Verfahrens bestimmten, voran; sie lautet:

„Bei Ausführung der mir von Seiten des Breslauer Gewerbevereins übertragenen Untersuchung des hiesigen Brunnenwassers hatte ich Gelegenheit, beim Behandeln des durch Eindampfen gewonnenen Gesammtrückstandes mit SO_3 wie-

*) Ueber einige Gerbsäuren, Ann. d. Chem. u. Pharm. 142, 234.

**) Fresenius' Zeitschr. f. Chem. 4. Jahrg., 2. u. 3. Heft.

derholt eine auffallend starke Entwicklung von untersalpetersauren Dämpfen zu beobachten, die mit den bei der Bestimmung der NO_3 durch Ueberführung in NH_3 erhaltenen meist sehr niedrigen Resultaten so wenig übereinzustimmen schienen, dass sich gegen die Anwendbarkeit der betreffenden Methode im vorliegenden Falle wenigstens gegründete Bedenken erheben mussten. Ueberdiess ergaben sowohl die nach Harcourt's, wie nach Siewert's Methode wiederholt und mit grösster Sorgfalt ausgeführten Bestimmungen meist sehr bedeutende Differenzen, während die Reduction mittelst FeCl bei der Anwesenheit meist bedeutender Mengen organischer Stoffe nicht anwendbar erschien. Da die Prüfung der betreffenden Wässer mittelst Jodkaliumstärkekleisters und SO_3 die Anwesenheit von NO_3 erkennen liess, die quantitative Bestimmung des letzteren aber mit KO,Mn_2O_7 bei Anwesenheit organischer Substanzen nicht zulässig war, so versuchte ich die Ermittlung des Gesammtgehaltes an NO_5 und NO_3 auf nachfolgend beschriebene Weise, welche sowohl sehr befriedigende Uebereinstimmung der Resultate, als auch meist bedeutend grössere Mengen dieser Säuren ergab, als bei den oben erwähnten Methoden erhalten wurden.

2 Liter KO wurden unter allmähligem Zusatz von reinem KO,Mn_2O_7 bis zur bleibenden röthlichen Färbung auf ca. 100 C.C. eingedampft, in einen ca. 500 C.C. fassenden runden, langhalsigen Kochkolben filtrirt und sammt dem Waschwasser in letzterm auf ca. 250 C.C. eingekocht. Um bei letzterer Operation das meist unvermeidliche Stossen zu verhindern, genügt ein kleiner Zusatz von gefälltem BaO,CO_2 *) oder BaO,SO_3.

---

*) Durch den Zusatz von gefälltem, aber nicht getrocknetem oder geglühtem BaO,CO_2 oder BaO,SO_3 wird gleichzeitig der ruhige Gang der nachfolgenden Destillationen bedingt, die ohne diesen Zusatz durch das meist unvermeidliche heftige Stossen oft unausführbar werden. Sämmtliche Destillationen bei ca. 40 Analysen wurden in einem und demselben dünnwandigen Kolben direct über der Lampe ohne jeden Unfall, Ueberspritzen oder Zurücksteigen der vorgeschlagenen Flaschen ausgeführt. Es dürfte sonach der genannte Zusatz in vielen entsprechenden Fällen zur Vermeidung des so störenden Stossens zu empfehlen sein.

Nach dem Erkalten wurde, im Falle dieses nöthig, noch übermangansaures Kali bis zur lebhaften Rothfärbung und sodann verdünnte reine SO_3 zugesetzt und bei mässiger Siedehitze langsam destillirt, während das die Destillationsproducte abführende Rohr dicht an dem Boden eines runden Kolbens ausmündet, in welchem in HO suspendirter BaO,CO_2 vorgeschlagen war. Diese Vorlage wurde durch Einstellen in kaltes HO abgekühlt, und die Destillation so lange fortgesetzt, bis die Bildung dichter, weisser Nebel das Uebergehen von SO_3 erkennen liess. Vor dem Unterbrechen der Destillation muss selbstredend die Vorlage so weit zurückgezogen werden, dass die darin ausmündende Röhre das Destillat nicht mehr berührt. Letzteres (nach dem Erkalten und Absetzenlassen, welches in Folge des gebildeten BaO,SO_3 oft 6 — 8 Stunden dauerte) von dem unzersetzt gebliebenen BaO,CO_2 und BaO,SO_3 abfiltrirt und mit SO_3 gefällt, ergiebt die dem NO_5 und Chlorgehalt des Wassers entsprechende Menge BaO,SO_3, aus welchem sich nach Abzug der dem bereits ermittelten Chlorgehalt äquivalenten Menge desselben Salzes die gesuchte NO_5 berechnen lässt, da durch den Zusatz von KO,Mn_2O_7 ausser der Zerstörung der organischen Stoffe auch die Ueberführung der NO_3 in NO_5 bewirkt wird, so entsprach das Resultat der Gesammtmenge der beiden Säuren, wobei natürlich NO_3 als NO_5 in Rechnung kam. Da nach Wöhler beim Behandeln von NH_3 mit $KO,Mn_2O_7NO_3$ gebildet wird, so könnte hierdurch die Genauigkeit der Methode beeinträchtigt werden und wurde daher, um die Grösse des Einflusses dieser Reaction festzustellen, eines der Wasser, bei welchem die quantitative Prüfung eine ziemlich starke NH_3-Reaction zeigte, in der Weise behandelt, dass das Eindampfen desselben ohne Zusatz von Chamäleon und zwar zuletzt in einem Kolben durch Kochen unter Zusatz von reiner Kalilauge bewirkt wurde. Die so von NH_3 befreite Flüssigkeit mit Chamäleon versetzt, filtrirt wie oben behandelt, ergab nur so geringe Differenzen gegen das ohne jene Vorsichtsmassregeln erhaltene Resultat, dass hieraus kein Bedenken gegen diese Methode abzuleiten sein dürfte. Um endlich Belege für die Zuverlässigkeit der beschriebenen Bestimmungsmethode zu gewinnen, wurde in

einer wässrigen Lösung von reinem BaCl und reinem BaO,NO_5 der Gehalt von beiden Salzen zusammen durch Fällen einer abgemessenen Menge derselben mit SO_3 bestimmt. 100 C.C. der Lösung ergaben bei 3 Bestimmungen:

	1,7211	Grm. BaO,SO_3
	1,7196	„ „
	1,7190	„ „
Zusammen	5,1597	Grm., also Mittel 1,7199 Grm.

Nach dem Destilliren mit SO_3 in der beschriebenen Weise resultirte bei 5 Versuchen aus 100 C.C.:

	1,7302	Grm. BaO,SO_3
	1,7393	„ „
	1,7378	„ „
	1,7387	„ „
Zusammen	8,6758	Grm. — Mittel 1,7352 Grm.
		Differenz 0,0153 Grm. oder 1,53 p.C.

und würde, da 1 BaO,SO_3 ca. $^1/_3$ Cl und ca. $^1/_2$ NO_5 entspricht, die Bestimmung beider zusammen um ca. 0,65 p.C. zu hoch ausfallen, welche Erscheinung möglicherweise darin ihre Erklärung finden dürfte, dass BaO,CO_2 in einer Lösung von BaCl und BaO und NO_5 leichter löslich ist, als in HO, worüber weitere Ermittlungen vorbehalten bleiben.

Ob nun der hier in Breslau gefundene, meist so auffallend hohe Gehalt an salpetersauren Salzen in Brunnenwassern lediglich in den allerdings abnormen örtlichen Verhältnissen zu suchen ist, oder ob hieran die betreffende Bestimmungsmethode einigen Antheil hat, wage ich nicht zu entscheiden jedenfalls aber bestätigt sich auch hier die von Fresenius ausgesprochene Ansicht, dass die NO_5. Mengen im Brunnenwasser meist viel bedeutender sind, als man bisher annahm, und die daraus hervorgehenden Fehlerquellen beim Bestimmen der organischen Substanzen aus dem Verluste beim Glühen des Gesammtrückstandes oft sehr unterschätzt werden.“

Mein zweiter Assistent, Herr Gladisz, führte auf meine Aufforderung die nachfolgenden Versuche zur Prüfung der Fuchs'schen Methode aus.

Ein Gramm getrockneten reinen Kalisalpeters wurde in einem Liter destillirten Wassers gelöst. Davon wurden 100 C.C.

(entsprechend 0,1 Grm. Salz) zur Untersuchung genommen und genau nach der Fuchs'schen Anweisung verfahren.

Der erhaltene BaO,SO_3 wog 0,0112 Grm., das entspricht 0,052 NO_5, während erhalten werden sollte 0,053 NO_5 (98,1 p.C.). Bei Anwendung von 300 C.C. der Salpeterlösung wurde erhalten 0,322 BaO,SO_3, entsprechend 0,155 NO_5, während 0,159 nach der Rechnung erhalten werden sollte (97,4 p.C.).

Diese Ergebnisse sind ziemlich genau und insofern kann die Methode als recht brauchbar gelten. Wenn aber Fuchs ausspricht, dass die von ihm beobachteten Mengen salpetriger Dämpfe, die beim Behandeln des Eindampfungsrückstandes mit Schwefelsäure sich ergaben, mit den durch Ueberführung in NH_3 erhaltenen Mengen nicht übereinzustimmen *„schienen,“* so durfte man von ihm Daten zur *Vergleichung* beider Methoden erwarten. Da er diese zu geben unterliess, nahm Herr Gladisz 200 C.C. derselben Salpeterlösung, dampfte sie auf die Hälfte ein, setzte Lösung reinen Aetznatrons (das auf NO_5-Gehalt mit negativem Resultat geprüft war) mit Zinkgranalien und blanken Eisendrehspänen zu, leitete die beim Kochen sich bildenden Dämpfe in titrirte $^1/_{10}$ Normalschwefelsäure und bestimmte das aufgefangene NH_5 durch Titriren. Es wurde erhalten 0,0331 Grm. NH_3, was 99,05 p.C. von der nach der Rechnung zu erwartenden Menge beträgt.

Der Versuch wurde nicht wiederholt, weil eine Anzahl von mehr als 40 Brunnenwassern im Laboratorium nach der letztangegebenen Methode behandelt, bei Wiederholung der Versuche stets übereinstimmende Resultate gaben. Nur Eines muss bemerkt werden: Es ist zu empfehlen, zwischen dem Kochkolben und die die Normalsäure enthaltende Vorlegeflasche ein kleines Kölbchen mit wenig Wasser einzuschalten, diess während des Versuchs durch eine Lampe warm zu erhalten, und zuletzt alles Wasser durch Erwärmung zu verdunsten, weil es sehr leicht geschieht, dass etwas Aetznatron beim Kochen mitgerissen wird und das Resultat vergrössert.

Wenn somit beide Methoden in ihrer Genauigkeit sich gleichstehen, so möchte die der Ueberführung des NO_5 und NO_3 in NH_3 den Vorzug desshalb verdienen, weil sie viel einfacher ist. Die Fuchs'sche setzt 1) eine gesonderte Chlorbe-

stimmung voraus, die für sehr viele Fälle gar nicht gefordert wird; 2) macht sie Ruhigstehenlassen, Sammeln des BaO, SO_3 auf dem Filter, Auswaschen, Trocknen und Wägen nöthig, während die andere Methode nur eines Titrirversuches bedarf.

---

9) Ueber die colorimetrische Ammoniakprobe von Chapman*).

Das zu qualitativen Nachweisungen von Ammoniak und Ammoniumsalzen ganz unschätzbare, weil bequeme und merkwürdig scharfe Nessler'sche Reagens ist von Chapmann zu quantitativen Ermittlungen vorgeschlagen worden. Ich liess die Zweckmässigkeit und die Genauigkeitsgränze dieser Methode durch Herrn Gladisz, zweiten Assistenten am hiesigen techn.-chem. Laboratorium prüfen. Es wurden zu diesem Ende Lösungen von schwefelsaurem Ammoniumoxyd und von Salmiak hergestellt, die im Cubikcentimeter Lösung Grm. 0,0001 Ammoniak enthielten, und hievon wurden wechselnde Mengen zu 100 C.C. destillirten Wasser gesetzt. Es zeigte sich, dass noch Unterschiede von $^1/_{5000}$ Grm. NH_3 allerdings unterschieden werden konnten. In so fern mag der Vorschlag in einigen Fällen von Nutzen sein. Er erscheint aber als werthlos, gerade in den Fällen, in welchen eine einfache Methode der Ammoniak- und Ammoniumsalzbestimmung sehr wünschenswerth wäre, — bei Untersuchung von Trinkwassern. Hier aber tritt störend der in der Regel vorkommende Kalkgehalt des Wassers ein. Die Trübung, welche durch das Niederfallen des Kalkes entsteht, macht die Vergleichung der Wirkungen des Nessler'schen Reagens auf die Ammoniumverbindungen eines solchen Wassers, mit jenen, die es in einer bekannten reinen Ammoniumsalzlösung hervorbringt, ganz unmöglich. Sobald man die alkalischen Erden vorher fällen, abfiltriren und auswaschen muss, verliert die Methode begreiflich viel an Brauchbarkeit.

*) Zeitschrift für Chemie. Neue Folge, 3, 670.

---

10) Eine in technischen Laboratorien verwendbare Bestimmungsmethode für Kali in alkalischen Lösungen

wird bei der überhandnehmenden Fabrikation des Kalisalpeters aus Natronsalpeter täglich mehr Bedürfniss. Dr. C. Nöllner*) in Harburg hat für die Salpeteruntersuchung eine längst bekannte Methode**), auf der Zerfliesslichkeit des Natronsalpeters beruhend, in etwas modificirter Form empfohlen. Das Verfahren ist aber weder förderud, noch sehr genau. Plun Rett***) machte auf die Anwendung von doppelweinsaurem Natron aufmerksam. Ein Verfahren auf diesem Reagens beruhend ist bekanntlich schon von F. Mohr in seinem Handbuch der Titriranalyse mitgetheilt worden.

Es schien mir wichtig genug, die Grundlage dieser Reaction etwas genauer zu untersuchen. Die Herrn Gladisz und Balo aus Miklos, Ungarn, führten die gewünschten Versuche aus.

Das Reagens wurde gemacht aus einer bei gewöhnlicher Temperatur möglichst gesättigten Weinsäurelösung, die in zwei gleiche Theile getheilt, zur Hälfte mit kohlensaurem Natron neutralisirt, dann wieder gemischt wurde.

Es wurde ferner gemacht eine Lösung von 50 Grm. reinem Kalisalpeter in 500 C.C. destillirtem Wasser.

Die unten angegebenen Volumina beider Lösungen wurden gemischt, geschüttelt, etwa 24 Stunden sich überlassen, dann wurde der ausgeschiedene Weinstein auf einem Filter gesammelt, das Filtrat zur Trockne verdampft, der Rückstand geglüht, in Salzsäure gelöst, mit Weingeist und Platinchlorid versetzt und unter den bekannten Vorsichtsmassregeln das gebildete Kaliumplatinsalz zur Bestimmung des Kalis gebraucht.

I. 10 C.C. Salpeterlösung mit 20 C.C. des Reagens ergab nach Gladisz 0,024 Grm. Pt = 2,5 p.C. des angewandten Salpeters.
nach Balo 0,023 Grm. Pt = 2,35 p.C. des angewandten Salpeters.

---

*) Polytechnisches Notizblatt No. 20 von 1867.

**) Bolley, Handbuch der chemisch-technischen Untersuchungen, 3. Aufl., S. 120.

***) Moniteur scientifique 1866, p. 236.

II. 10 C.C. Salpeterlösung mit 30 C.C. des Reagens ergab
nach Gladisz 0,018 Grm. Pt = 1,80 p.C. des angewandten Salpeters.
nach Balo 0,0182 Grm. Pt = 1,82 p.C. des angewandten Salpeters.

III. 10 C.C. Salpeterlösung mit 50 C.C. Reagenz ergab
nach Gladisz 0,010 Pt = 1,1 p.C. des Salpeters.

IV. 5 C.C. Salpeterlösung mit 50 C.C. Reagenz ergab
nach 48stündigem Stehen der Mischung von Weingeist, Chlorplatin und Chloralkalimetallisirung keinen Niederschlag.

Man sieht hieraus, dass sich die Schärfe der Reaction erhöhen lässt durch Vermehrung des doppeltweinsauren Natrons. Nicht dass es in den Mischungen mit geringerer Menge des Reagens an diesem gefehlt hätte, um allen Salpeter in Weinstein zu verwandeln. Der Grund des Verhaltens ist, *dass der Weinstein in Wasser und in Natronsalpeterlösung leichter auflöslich ist, als in doppelweinsaurem Natron.* Eine bei gegebener Temperatur gesättigte Weinsteinlösung giebt, wie Herr Gladisz fand, alsbald einen Niederschlag, wenn ihr von der gesättigten Lösung des doppeltweinsauren Natron etwas zugesetzt wird.

Wenn man nach Obigem im Stande ist, dass Kali so vollständig zu fällen, als es für die meisten technischen Bestimmungen nöthig erscheint, so bleibt immerhin eine Schwierigkeit, — die, in dem Weinsteinniederschlag das anhängende Natronbitartrat zu entfernen oder dessen Menge genau zu bestimmen. Welches hiezu der beste Weg sein wird, bleibt weiteren Versuchen vorbehalten.

---

1) Ueber das angebliche Austrocknen der Luft in Räumen, die durch Centralluftheizungsapparate erwärmt werden, und über das Maass des Luftwechsels in solchen Lokalitäten.

Es kommt selten vor, dass man von sogenannten Luftheizungen sprechen hört, ohne dass man gleichzeitig den Vorwurf vernimmt, der Aufenthalt in auf diese Art gewärmten Räumen sei ungesund, weil die Luft zu trocken werde. Kann

man von vorneherein diesen Tadel als in der Natur der Einrichtung nicht begründet zurückweisen und als ein Missverständniss qualificiren, so lohnt es sich immerhin der Mühe, einerseits nachzuforschen, wie diese Meinung sich gebildet und verbreitet hat, und anderseits experimentell darzuthun, dass ihr eine positive Grundlage ganz fehlt. Bei der Untersuchung der Frage, welches Heizungssystem in der zu erbauenden Gebäranstalt in Zürich zu adoptiren sei, tauchten ähnliche Bedenken auf und gaben der Direction der öffentlichen Arbeiten Veranlassung, eine genaue, die immer wiederkehrenden Zweifel abschneidende Untersuchung anzuordnen, mit welcher der Unterzeichnete beauftragt wurde. Es finden sich in Zürich und in dessen Nähe mehrere ganz neue Luftheizungen nach dem System: Staib-Weibel in Genf, deren Solidität und Leistungsfähigkeit hinsichtlich des Materialverbrauchs und der gleichartigen und genüglichen Wärmevertheilung wir bei frühern Gelegenheiten für erprobt gefunden haben, und über deren Erfüllung des Nebendienstes der Ventilation, wir unten am Schluss eine Notiz bringen werden. Diese Heizungen sind im frühern Kloster Rheinau, welches zu einer Geisteskrankenbewahranstalt umgewandelt wurde, und im neuen Lesemuseum in Zürich.

Es muss voraus bemerkt werden, dass zu den Feuchtigkeitsbestimmungen die Brunner'sche (directe) Methode gewählt wurde als diejenige, die für die vorliegende Aufgabe allein hinlängliche Genauigkeit zu bieten schien. Dass bedeutende Abweichungen der berechneten Wasserdampfmengen aus den Beobachtungen am August'schen Psychrometer und der directen Bestimmungen möglich sind, ist eine bekannte Thatsache, ebenso dass diese Abweichungen theils von der Variabilität der Constanten, je nachdem man in grossen oder kleinen Zimmern oder im Freien beobachtet, herrühren, theils von den Instrumenten selbst, indem die befeuchtenden Thermometer verschiedener, gleichzeitig functionirender Psychrometer oft ganz verschiedenen Stand haben, ist von Regnault, Kämtz und Andern festgestellt.

Aber um die Gelegenheit zu benützen, zu Vergleichungen zwischen dem Psychrometer und den directen Bestimmungen

wurde gleichzeitig das Psychrometer beobachtet. Die Uebereinstimmung der beiden Resultate war aber sehr gering.

Nach der abgekürzten August'schen Formel:

$$e = e' - 0{,}00128\ (t - t')\ b$$

worin e die gesuchte Tension des Wasserdampfes,
e' die Tension des Wasserdampfes, die der Temperatur des nassen Thermometers entspricht,
t die Temperatur des trocknen Thermometers,
t' die Temperatur des feuchten Thermometers,
b der Barometerstand in Mm.,
0,00128 die Constante für kleinere Zimmer ist,
und Umrechnung der hierdurch gefundenen Tensionen in Mm., in Gewichtstheile (Grammen) nach der Guyot'schen Formel:

$$\sigma = \frac{0{,}6221 \,.\, 0{,}0017 \,.\, e}{1 + y t}$$

worin e die Tension des Wasserdampfes der untersuchten Luft von
y = 0,003664 der Ausdehnungscoeffiicient für 1° C.,
t = Lufttemperatur ist,
wurde σ (das Gewicht Wasserdampf in der Volumeinheit Luft) nur einmal in erträglicher Uebereinstimmung mit der directen Beobachtung gefunden, nämlich 7,07‰ und 7,57‰. Bei allen übrigen Beobachtungen ergaben sich grössere Abweichungen, so dass ich mich darauf beschränke, die zuverlässigen, directen Wägungen anzugeben.

Der Aspirator fasste bei 0° in 760 Mm. 34,590 C.C. feuchte Luft. Die Berechnung auf trockne Luft wurde ausgeführt nach der Formel:

$$V_0 = \frac{V \,.\, 273\,(B - f)}{(273 + t\,760)}$$

worin V das Volum der feuchten Luft im Aspirator,
t die Temperatur derselben,
f die Tension, dieser Temperatur entsprechend,
B den Barometerstand in Millimetern bedeutet.

Die gefundenen C.C. mit 0,0012932 Grm. multiplicirt, ergaben das Gewicht in Grammen.

Es wurde beobachtet in zwei schnell nach einander vorgenommenen Versuchen I und II.

I. Luft des Saales im Museum 16,5° C.

(B = 719,5 Mm., t = 14° C., f = 11,908).

V_0 = 31,070 C.C. = 40,179 Grm. trockne Luft,
0,177 „ HO,
0,019 „ CO_2
40,375 Grm. Luft,

die analysirt wurde.

Feuchtigkeit dem Gewichte nach 4,38 p.C.

dem Volum nach: 7,08 p.C.

(1 Grm. HO bei 0° u. 760 Mm. = 1243 C.C. Dampf).

II. Aeussere Luft vor dem Fenster aufgefangen, Temperatur 5,5° C.

(B = 719,5 Mm., t = 14° C., f = 11,908).

V_0 = 31,070 C.C. = 40,179 Grm. trockene Luft,
0,171 „ HO,
0,020 „ CO_2,
40,380 Grm. analysirte Luft.

Dies macht Feuchtigkeit dem Gewichte nach: 4,23 p.C., dem Volum nach: 6,84 p.C.

Es ist also im Versuch I 4,38 Gewichts- oder 7,08 Volum-Tausendel gefunden, in Versuch II 4,23 Gewichts oder 6,84 Volum-Tausendel, so dass unbedingt nicht gesagt werden kann, die Zimmerluft sei trockner als die äussere.

In Rheinau wurde bei klarem Wetter und einer äussern Temperatur von 2° C. und 2°,5 C. die Luft verglichen:

III. In dem Betsaal (mit Luftheizung versehen) Temperatur 15°,2 C.

IV. In einem Schlafzimmer (mit Luftheizung versehen) Temperatur = 14° C.

V. In einem Schlafzimmer (mit Luftheizung) Temperatur = 14°,2 C.

VI. In einem Zimmer der Beamtenwohnung (Kachelofen) Temperatur = 12°,9 C.

Die gewonnenen Werthe verhalten sich, wenn die Feuchtigkeit in VI (Zimmer mit Kachelofen) = 1 genommen wird:

In III = 1,13 (er war wenige Stunden vorher mit viel Menschen gefüllt),
„ IV = 0,98,
„ V = 1,00.

Also auch da war kein Unterschied zu bemerken.

Das Trockenerscheinen der Luft in den Zimmern, die durch Centralluftheizungen gewärmt werden, beruht, wie wir öfter bemerkten, auf 2 ganz verschiedenen Ursachen.

1) Bleibt oft unbeachtet, dass die in das Zimmer einströmende Luft zeitweise mit einer viel höhern Temperatur ankommt, als gewöhnlich die von Zimmern mit Kachelofen ist. Die relative Feuchtigkeit ist darum gering, da die Differenz der vorhandenen Feuchtigkeit bis zu derjenigen, welche, der Temperatur entsprechend, in der Luft enthalten sein könnte, grösser ist und die Luft muss das Gefühl der Trockenheit in den Athmungswerkzeugen hervorbringen.

2) Geschieht es nicht selten, dass bei unvollkommener Regulirung der Klappen der warmen Kanäle sehr schnell sich bewegende Luftströme in die Räume geführt werden, welche Staubtheilchen aufwirbeln, die beim Einathmen der Luft einen gewissen Reiz, dem Gefühle der Trockenheit ähnlich, hervorbringen.

Beide Uebelstände können aber bei aufmerksamer Ueberwachung gänzlich beseitigt werden.

Die Leistungen der Centralluftheizung als *Ventilationsmittel* sind natürlicherweise abhängig von der Construction und den Dimensionen der Kanäle für Zufuhr der frischen, warmen und Abzug der gebrauchten (gewöhnlich kalt genannten) Luft. Das, was hier über solche Leistungen berichtet wird, kann darum nur für die gegebenen Einrichtungen gelten. Ich habe in Rheinau in 3 verschiedenen Abzugskanälen die Geschwindigkeiten der ausströmenden Luft mit einem Windflügel (Combes) gemessen. Für das Instrument waren durch meinen Collegen, Herrn Prof. Zeuner, die Constanten bestimmt worden, die zur Berechnung der Geschwindigkeit aus der Anzahl der Umdrehungen erforderlich sind. Die für das fragliche Instrument geltende Formel ist

$$W = 0{,}2857 + 0{,}0871 \, . \, n,$$

worin n die Anzahl der Revolutionen des Flügels in der Secunde, und W die Geschwindigkeit der ausströmenden Luft

in Metern bezeichnet. Die nachstehende Tabelle giebt die Einzelnheiten der Messungen und der daraus berechneten Resultate an.

Man hat nach Mittheilungen, die in dem Werke von C. Degen („über den Bau der Krankenhäuser mit besonderer Berücksichtigung der Ventilation und Heizung", München, 1862) gemacht sind, z. B. in Berlin in der Charité 40—45 Cubikmeter Raum für den Kranken. Es könnten demnach oder sollten höchstens in den Räumen A der Tabelle 11, in B 10, in C 2—3 Betten untergebracht werden.

Für den einzelnen Kranken, d. h. das einzelne Bett sollen, wie ich aus der gleichen Quelle entnehme, in jeder Stunde 100 Cubikmeter *) Luft zugeführt werden. Nach dieser Forderung, deren Berechtigung nach physiologischen Erwägungen vollkommen zugegeben werden mag, die aber gewiss technisch enorm hoch gespannt ist, könnten im Raume A nur 3—4, in B 1—2, in C 2—3 Betten aufgestellt werden.

Ich fühle nicht Beruf, die Abwägung der mit einer solch rapiden Ventilation verbundenen Nachtheile gegen die davon erwarteten Vortheile vorzunehmen. Dass aber das unbehagliche Gefühl starken, unaufhörlichen Luftzuges in einer Zelle z. B. von 45 Kubikmeter Inhalt, durch welche stündlich 100 Cubikmeter Luft hindurchlaufen, eintreten werde, scheint mir kaum zweifelhaft.

Ergibt sich aus allen 9 Versuchen der Tabelle, dass die natürliche Ventilation, die sich mit der Centralluftheizung verbinden lässt, ziemlich kräftig ist, und dass sie stark gesteigert werden kann durch Erweitern des Canals (siehe C, Bemerkungen), so wird dennoch ein Effect wie der geforderte von 100 Cm. pro Stunde in der Regel nicht anders als durch starke *mechanische* Hülfsmittel — sog. *Pulsationsapparate* — erreichbar sein. In dem Versuche C erscheinen die geforderten Leistungen erreicht. Derselbe kann zwar nicht als der Ausdruck der normalen Verhältnisse angesehen werden, weil die Klappen der andern mit dem Hauptkanal verbundenen

*) Nach französischen Aerzten nach Pettenkofer nur 60 Cubikmeter.

Nummer des Versuchs	Zimmerzahl und Grösse	Querschnitts-dimensionen der Kanäle	Temperatur der ausströmenden Luft (C.). (Aeussere Temperatur 2—3° C.)	Umdrehungen des Flügels pr.		Berechnete Geschwindigkeit der Luft (W)	Cubi[…] der ausströmend[…] obachteten Temp[…] Baromet[…]	
				Minute	Secunde		in Cb.-M. pr. Sec.	in Cb.-[…] pr. Se[…]
1	3 Zimmer von zusammen 16,834 Cub.-F. = 456 Cub.-M.	40 Cm. × 28 Cm. = 0,1120 □-M.	12°	438	7,3000	0,9218	0,10324	3,823
A 2				472	7,8666	0,9712	0,10877	4,029
3				460	7,6666	0,0538	0,10682	3,956
4	3 Zimmer von zusammen 14,967 Cub.-F. = 404 Cub.-M.	34 Cm. × 19 Cm. = 0,0646 □-M.	16°	400	6,6666	0,8666	0,05598	2,073
B 5				420	7,0000	0,8957	0,05786	2,143
6				405	6,7500	0,8739	0,05645	2,090
7	1 Zimmer v. 3950 Cub.-F. = 106 Cub.-M.	27 Cm. × 24 Cm. = 0,0648 □-M.	12°	684	11,4000	0,2791	0,08288	3,069
C 8				648	10,8000	0,2268	0,07949	2,944
9				652	10,8666	0,2326	0,07987	2,958

Inhalt Luft bei der be-ratur und 730 Mm. stand		Gewicht der ausströmenden Luft			Volumen der Luft, reducirt auf 0° und 760 Mm. Barometerstand				Gänzliche Lufterneuerung erfolgt in Stunden	Bemerkungen
in Cb.-M. im Mittel	in Cb.-F. im Mittel	in Kilom. pr. Sec.	in Kilom. pr. Sec. Mittelw.	in Kilom. pr. Min. Mittelw.	in Cb.-M. pr. Sec.	in Cb.-F. pr. Sec.	in Cb.-M. pr. Std.	in Cb.-F. pr. Std.		
0,10627	3,9362	0,12280 0,12940 0,12510	0,12640	7,5840	0,00774	3,6201	351,86	13,032	1,29 = 1 Std. 16 Min.	Die Messungen wurden bei der Ausmündung des Kanals auf dem Estrich vorgenommen.
0,05676	2,1024	0,06568 0,06789 0,06624	0,06660	3,9960	0,05150	1,9074	185,4	6,866	2,18 = 2 Std. 11 Min.	Die Messungen wurden bei der Ausmündung des Kanals auf dem Estrich vorgenommen.
0,08074	2,9907	0,09861 0,09458 0,09503	0,00607	5,7642	0,07429	2,7514	267,44	9,905	0,49 = 29,4 M.	Das ziemlich dichte Gitter, das vor dem Kanal angebracht ist, wurde weggenommen und dadurch der Zug wesentlich vermehrt. Die Messungen geschahen von unten im Zimmer.

Zimmer geschlossen waren. Immerhin beweist er, dass man *zeitweise* ein einzelnes Zimmer durch diess Mittel sehr stark ventiliren kann.

LII.

Notizen.

1) Zur Kenntniss der Aether.

Girard und Chapoteaut haben (Compt. rend. t. **64**, 1252) die Einwirkung des Zinnchlorids auf verschiedene Alkohole und auf Gemische von Säuren mit Alkoholen untersucht und kamen zu nachstehenden Resultaten. 1 Aeq. eines Alkohol mit 1 Aeq. wasserfreiem Zinnchlorid geben eine bei gewöhnlicher Temperatur krystallisirende und ohne Zersetzung flüchtige Verbindung. Es tritt eine so heftige Einwirkung ein, dass man das Gefäss künstlich abkühlen muss, worin die Mischung vorgenommen wird.

Wasser löst diese Verbindungen, jedoch werden sie bei längerer Einwirkung zersetzt. Durch Hitze werden sie in Alkohol, salzsaure Aether und Zinnoxychlorid zerlegt. Erhitzt man sie mit 1 Aeq. eines Alkohols, so geben die Verbindungen dessen einfachen und salzsauren Aether; der Destillationsrückstand besteht aus einem Gemenge von Zinnoxyd mit Zinnchlorür. Die Aethylverbindung $C_4H_5,HO,SnCl_2$ wird durch Alkali in Alkohol und Zinnoxyd zersetzt. Sie lässt sich mit der Aetherschwefelsäure vergleichen und gibt wie diese beim Erwärmen mit Alkohol Aether; mit Methyl oder Amylalkohol gemischten Aether.

Anstatt das Gemisch aus Zinnchlorid mit Alkohol zu destilliren, kann man es auch in Wasser giessen, nachdem es einige Minuten auf 100° erhitzt worden ist. Der Aether scheidet sich dann auf dem Wasser in viel grösserer Menge aus und enthält nur wenig salzsauren Aether.

Dass die Reaction beim Aetherificiren mit Zinnchlorid oft zusammengesetztere Produkte liefert als mit Schwefelsäure, liegt an der leichtern Zersetzbarkeit des Zinnchlorids durch Wasser, was sich durch Versuche nachweisen lässt.

Das rauchende Zinnchlorid spielt hierbei ganz die Rolle der Schwefelsäure, jedoch ist seine Wirkung keine direkte und beschränkt sich dieselbe keineswegs auf Wasserentziehung. Es reagirt zuerst auf den Alkohol um eine Verbindung z. B. ($C_4H_5O,HO,SnCl_2$) zu bilden, die dann bei Gegenwart von Säure durch Doppelzersetzung den zusammengesetzten Aether liefert. Mittelst des Zinnchlorids haben die Vf. Methyl-, Aethyl- und Amyläther der Ameisen-, Essig-, Wein-, Milch-, Butter-, Benzoë-, Palmitin- und Stearinsäure dargestellt. Die Darstellungsweise war bei allen dieselbe. Der Benzoëäther wurde z. B. auf folgende Weise dargestellt. 1 Aeq. Benzoësäure wurde mit 1 Aeq. absolut oder 95grädigen Alkohol gemischt und hierzu 1 Aeq. Zinnchlorid in kleinen Portionen gebracht. Diese Mischung wurde ungefähr 1 Stunde auf 100° erhitzt und dann mit Wasser gewaschen und der Aether destillirt. Erhitzt man höher als 100° so erhält man Verluste durch entweichenden Benzoëäther und den sich bildenden salzsauren Aether.

Um die leicht in Wasser löslichen Aether zu erhalten, löst man im Waschwasser Chlorcalcium auf, wodurch der Aether sich auf der Oberfläche des Wassers ausscheidet.

Die Dauer einer Operation ist je nach der Affinität, welche die Säuren zu den Alkoholen besitzen, verschieden; so entstehen nach wenigen Minuten schon die Aether der Ameisen-, Essig- und Buttersäureäther, während die Aether der Benzoë-, Palmitin- und Stearinsäure zu ihrer Bildung mehrere Stunden bedürfen.

---

2) Ueber die Zusammensetzung des Guano von verschiedenen Fundorten,

welcher seit 12 Jahren im Hafen von Bordeaux eingeführt worden ist, hat A. Baudrimont Versuche angestellt (Compt rend. t. 65, 421). Um die Verfälschung des Guano mit Sand und dergleichen nachzuweisen, bestimmte der Verfasser das Gewicht eines Deciliters Guano. Es zeigte sich, dass nur der Guano von Patagonien ursprünglich Sand enthält und dass daher das Gewicht eines Deciliters von diesem Guano äusserst schwankend ist. Alle echten Guanosorten hinterliessen beim

Glühen eine weisse Asche fast nur aus phosphorsaurem Kalk bestehend, die sich in verdünnten Säuren unter Zurücklassung von Spuren Kieselsäure löste, welche durchaus nicht das Aussehen von Sand zeigte, sondern eher an die Form von Kieselpanzern mikroscopischer Wesen erinnerte.

Die folgenden Zahlen geben die mittlere Zusammensetzung nach wiederholten Analysen.

	I. Patagonien 1855 und 1857 8 Analysen	II. Californien 1856 2 Analysen	III. Baker-Inseln und Jervis 1860 und 1863 4 Analysen	IV. Corallen-Insel 1865 1 Analyse	V. Bolivia, Aeltere 1856 und 1860 2 Analysen	VI. Bolivia, Neuere August 1867 4 Analysen
Feuchtigkeit	0,208	0,192	0,152	0,120	0,135	0,112
Stickstoff	0,010	0,009	0,008	0,010	0,030	0,005
Organische Substanz .	0,118	0,080	0,070	0,130	0,106	0,059
Phosphorsaurer Kalk .	0,207	0,498	0,687	0,603	0,549	0,490
In verdünnten Säuren lösliche Salze . . .	0,036	0,025	0,002	0,000	0,097	0,124
Unlöslicher Rückstand .	0,026	0,152	0,004	0,000	0,060	0,019
Verlust (unorganische Substanz	0,161	0,044	0,077	0,137	0,023	0,191
	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
Phosphorsäure . . .	0,095	0,230	0,326	0,278	0,253	0,226
Gewicht eines Deciliter in Grammen: Minimum	63,600	79,000	72,100	—	75,500	62,000
Gewicht eines Deciliter in Grammen: Maximum	109,000	84,500	101,000	—	96,000	65,400
Gewicht eines Deciliter in Grammen: Mittel .	85,300	81,750	84,155	84,300	85,700	63,270

3) Ueber die Darstellung der Baryum-Doppelcyan-Verbindungen giebt Weselsky vorläufig an, dass die von ihm früher (dies. Journ. 69, 276) zur Darstellung derselben angegebene Methode sich nicht blos auf das Gemenge von Platinchlorür mit kohlensaurem Baryt, sondern auch auf die Gemenge der Chloride, Nitrate, Carbonate, Cyanide, Acetate, Sulfate und anderer Metalle mit kohlensaurem Baryt anwenden lasse. Die in Wasser löslichen Sulfate eignen sich wie begreiflich am besten zur Darstellung der erwähnten Verbindungen. Es wurden auf diese Weise bereits die Verbindungen von Nickel, Kobalt, Zink, Cadmium, Kupfer, Silber und Palladium dargestellt.

Herr Weselsky gibt ferner an, dass es ihm gelungen

ist, bei der Darstellung des Baryum-Platincyanür das Platinchlorür durch das Platinchlorid zu ersetzen, wodurch die lästige Bereitung des ersteren vermieden wird.

Die Reaction erfolgt mit der grössten Leichtigkeit nach folgender Formel:

$$PtCl_4 + 3BaCO_3 + 4HCy = BaPtCy_4 + 2BaCl_2 + 2H_2O + 3CO_2 + O.$$

Anz. d. Wien. Akad.

---

4) Verhalten des Ammoniaks zu Bleisulfat.

G. F. Rodwell lässt ein durch Kalihydratstücken getrocknetes Ammoniakgas über schwefelsaures Bleioxyd strömen und erhitzte letzteres mittelst eines vierstrahligen Gasbrenners. Die Zersetzungsproducte, welche hierbei entstanden, fing der Vf. gesondert auf, sie bestanden aus Wasser, schwefligsaurem Ammoniak und Stickstoff, während im Rückstand ein Gemenge von Pb_2S mit PbS blieb. Die relativen gewogenen Mengen der genannten Producte führten zu dem Schluss, dass die Zersetzung nach folgender Gleichung vor sich gegangen sei:

$$7PbS\Theta_4 + 20H_3N = 3PbS + 2Pb_2S + 22H_2\Theta + 2((NH_4)_2S\Theta_3) + N_{16}.$$

(Chem. News. No. 381, 1867, p. 137.)

---

5) Flammenspectra kohlenstoffhaltiger Gase.

Herr A. Lielegg, Prof. an der Landes-Oberrealschule in St. Pölten, hat der Wiener Akademie eine Abhandlung vorgelegt, in welcher die Entwickelung des rothen Theiles des Leuchtgasspectrums und die des am meisten abgelenkten lavendelgrauen Theiles des Spectrums des Elayls einer eingehenden Beschreibung unterzogen und die Lage der in diesen Partien sich zeigenden hellen, beziehungsweise dunklen Linien durch Messung bestimmt werden.

Hieran schliesst sich eine Discussion der Frage: ob alle Flammenspectra kohlenstoffhaltiger Gase als Kohlenstoffspectra aufzufassen sind, oder ob jedem solchen Gase ein eigenthümliches Spectrum zukommt. Durch den Vergleich der

Spectra der Kohlenwasserstoffe, des Cyans und des Kohlenoxydes (Bessemerflamme) gelangt der Verf., nur die thatsächlichen Ergebnisse der Beobachtungen berücksichtigend, dahin, die Ansicht auszusprechen, dass Gase, welche sich in Beziehung ihrer chemischen Zusammensetzung nur quantitativ von einander unterscheiden, wie dies bei den Kohlenwasserstoffen der Fall ist, das gleiche Spectrum geben und die Unterschiede, welche sich zeigen, eben nur von der grösseren oder geringeren Entwickelung des Spectrums abhängen; dass aber die Spectra jener Gase, welche eine qualitativ verschiedene chemische Zusammensetzung besitzen, wie die des Cyans und des Kohlenoxydes, sowohl unter sich als auch in Bezug auf das Spectrum der Kohlenwasserstoffe so wesentliche Verschiedenheiten darbieten, dass nicht angenommen werden kann, ihre Entstehung sei einem und demselben Körper, nämlich dem glühenden Kohlenstoffe in dampfförmigem Zustande, zuzuschreiben. Anz. d. Wien. Akad.

---

6) Ueber Thallium- und Magnesium-Legirungen.

In der Voraussetzung, dass eine Thallium-Magnesium-Legierung zu Draht verarbeitet, technische Anwendung finden dürfte, um eine mit intensiv grüner Flamme brennendes Licht zu geben, hat S. Mellor eine Anzahl Versuche angestellt.

Thallium legirt sich sehr leicht mit Magnesium in allen möglichen Verhältnissen und das Produkt lässt sich leicht in Draht ausziehen. Dieser brennt auch sehr hell und stetig, aber langsamer unter geringerer Wärmeentwickelung und die Flamme zeigt kaum einen grünen Ton, selbst wenn 50 p.C. Thallium in der Legirung sind.

Sonstige gute Eigenschaften nahm der Vf. auch nicht an den Legirungen wahr. Nur die mit 5 p.C. Thallium war weniger spröde und dehnbarer als reines Magnesium.

(Chem. News. No. 389, p. 245, 1867.)

Druck von Fischer & Wittig in Leipzig.

